

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

(19) ES (11) (21) (22)	NUMERO 483.693	(10) A1
	FECHA DE PRESENTACION 28-8-79	

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

PATENTE DE INVENCION

CADUCADO

(50) PRIORIDADES:	(52) PAIS
(51) NUMERO P 28 37 552.2	(52) PAIS Rep. Federal Alemana
29 de agosto de 1979	
COPL 6/00, COPT 3/06, CO9D 3/64, CO9D 3/66, CO9D 3/52	

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	----------------------------------	--

(54) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES ACUOSAS DE POLIESTERES.
--

(71) SOLICITANTE (ES) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana
--

(72) INVENTOR (ES) Karl Zabrocki.; Rolf Dhein.; Franz Weider.; Klaus Höhne.; Kurt Schorn

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE Don José Miguel Gomez-Acebo y Pombo

La presente invención se refiere a dispersiones acuosas a base de resinas alquídicas o bien poliésteres libres de aceite y a su empleo para la obtención de lacas de cochuración.

5. Bajo "dispersiones acuosas" se entienden a continuación sistemas heterogéneos que son intransparentes y en los cuales la fase de resina orgánica está repartida como partícula con un tamaño medio de 50 - 3000 nm en agua. Bajo la expresión "dispersiones acuosas" no se encuentran a continuación, por lo tanto, aquellas soluciones de resina alquídica o bien
10. poliéster que debido a grupos ácido neutralizados en fase acuosa forman soluciones transparentes; tales resinas tienen, por regla general, índice de acidez superiores a 40, se disuelven previamente en disolventes orgánicos miscibles con agua y después de la neutralización se diluyen en agua a soluciones homogéneas, transparentes.
- 15.

- El empleo cada vez mayor de las dispersiones acuosas de resinas alquídicas o bien poliésteres se debe principalmente a dos razones: en primer lugar tienen la ventaja de que se puede prescindir del empleo de disolventes orgánicos y, en
20. segundo lugar, no tienden, contrario a los medios de revestimientos aplicados a partir de solución orgánica, a deslizarse en las superficies perpendiculares (véase F. Armitage, L.G. Trace, J. Oil and Colour Chemists Assoc. 1957, página 860).

- Las lacas a base de dispersiones acuosas de resina
25. alquídica o bien poliésteres libres de aceite deben ser estables al almacenamiento y conducir a revestimientos resistentes al agua que, también con alta pigmentación, muestren un alto brillo. Una combinación ideal de estas propiedades es hasta ahora desconocida, pues los revestimientos de las dispersiones según las publicaciones alemanas DE-OS 25 54 330 y DE-OS
- 30.

26 40 127, por ejemplo, no tienen un brillo suficiente.

5. Sorprendentemente se ha descubierto ahora que solo se obtienen medios de revestimientos con la combinación de buenas propiedades deseadas si para la preparación de las dispersiones acuosas se emplean resinas alquídicas o bien poliésteres libres de aceite con determinado índice de acidez y componente ácido seleccionado; partiendo de estas dispersiones conduce la mezcla con aminoplásticos hidrosolubles a unas latas cochuración excelentes.

10. El objeto de la presente invención son dispersiones acuosas de

A) 25 - 60 % en peso de como mínimo una resina alquídica o bien poliésterer libre de aceite dispersados, con un peso molecular medio \bar{M}_n entre 800 y 6000,

15. B) 3 - 15 % en peso de como mínimo un emulsionante y

C) 25 - 62 % en peso de fase acuosa

20. en cada caso referido a la suma de los componentes A, B y C, caracterizado porque el poliésterer libre de aceite A tiene un índice de acidez de 3 - 25, preferentemente 4 - 20, y el componente ácido de la resina alquídica o bien del poliéster libre de aceite A se compone de

25. a) 10 hasta 100, preferentemente 30 - 100, especialmente 80 - 100 moles-% de restos condensados de ácidos carboxílicos polivalentes con 5 - 30 átomos de carbonos en los cuales los grupos carboxilo están enganchados a átomos de carbono secundarios y/o terciarios que no forman parte de un sistema aromático y que no están enlazados con otros átomos de carbono a través de un enlace múltiple,

30. b) 0 hasta 90, preferentemente 0 - 70, especialmente 0 - 20 moles-% de restos condensados de otros ácidos carboxílicos

polibásicos, alifáticos y/o aromáticos, con 4 - 12 átomos de carbono y

5. c) 0 hasta 60 % en peso de restos condensados de ácidos monocarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos, con 6 - 35 átomos de carbono, referiéndose los moles-% en cada caso a la suma de los componentes A y B y los porcentajes en peso c) a la resina alquídica o bien al poliéster A.

10. Otro objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de estas dispersiones según el cual la resina alquídica o bien el poliéster libre de aceite A se homogeniza en fusión a temperaturas de 80 - 120°C con el emulsionante B y en esta fusión se introduce y agita el agua o bien (en caso de que el agua contenga además aditivos) la fase acuosa C o viceversa la fusión en el agua o bien la fase acuosa C.

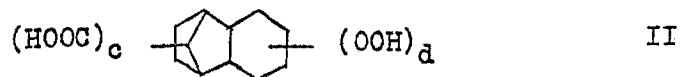
15. Otro objeto de la invención es el empleo de las dispersiones según la presente invención en combinación con aminoplastos hidrosolubles como lacas de cochuración.

20. Las dispersiones según la presente invención reúnen en sí una estabilidad excelente con destacadas propiedades técnicas de las lacas.

25. A continuación se entienden bajo "poliésteres" los poliésteres libres de ácido graso y libres de aceite, bajo "resinas alquídicas" los poliésteres modificados con ácido graso o aceite.

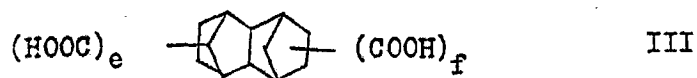
30. Bajo resinas alquídicas y poliésteres se entienden los policondensados contenidos por policondensación según procedimientos conocidos, de alcoholes y ácidos carboxílicos, tal y como se definen, por ejemplo, en Römppps's Chemielexikon, tomo 1, página 202, Frankh'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1966

5.



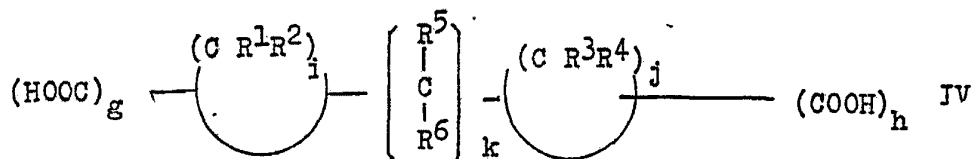
donde c y d son números enteros y la suma de c y d ha de ser un número de 2 hasta 4; los compuestos de fórmula

10.



donde e y f son números enteros y la suma de e y f ha de ser un número de 2 hasta 4; los compuestos de fórmula

15.



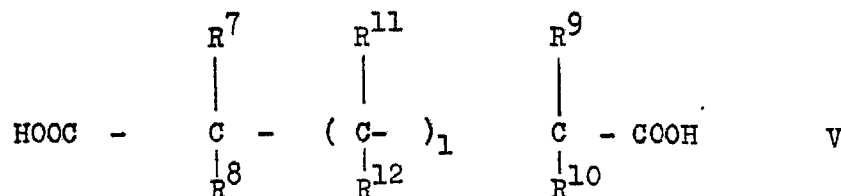
20.

donde g y h son números enteros y la suma de g y h ha de ser un número de 2 hasta 4, i y j son números enteros de 4 hasta 8 y k está por cero o un número entero de 1 hasta 10 y R¹ hasta R⁶ significan átomos de hidrógeno o restos alquilo

25.

con 1 hasta 4 átomos de carbono; los compuestos de fórmula

30.



donde l significa un número entero de 1 hasta 4 y R^7 y R^9 significa un grupo alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y R^8 , R^{10} , R^{11} y R^{12} significan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono.

5. Naturalmente se pueden emplear en lugar de los ácidos también sus derivados capaces de esterificación, tales como los anhídridos o ésteres. Han demostrado ser especialmente ventajosos: el ácido 1,2,3,6-tetrahidroftálico, el ácido metileno-tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, de los cuales asume a su vez una posición especialmente preferencia el ácido tetrahidroftálico.

Empleando los ácidos carboxílicos polivalentes a) como único componente ácido, se obtienen unas dispersiones especialmente estables.

15. Los otros ácidos carboxílicos b) polibásicos preferentes para la obtención de las resinas alquídicas o bien poliésteres A son aquellos con 4 - 12 átomos de carbono, tales como ácido ftálico, ácido isotálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, así como el ácido fumárico, ácido azelaico y ácido maleico, y sus derivados capaces de esterificación debiendo estar contenidos el ácido fumárico y ácido maleico hasta un máximo de 20 moles-% en la mezcla de los ácidos policarboxílicos. Merecen especial mención las combinaciones de 10 - 30 moles-% de ácido ftálico y 70 - 90 moles-% de ácido tetrahidroftálico que conducen tanto a buenas estabilidades al almacenamiento como también a unas lacas de excelente fluidez.

30. Los poliésteres A se pueden sintetizar de ácidos carboxílicos polibásicos y alcoholes polivalentes. Pero también es posible modificarlos por la condensación con ácidos monocar-

- boxílicos c), preferentemente con 6 - 35 átomos de carbono.
- Acidos monocarboxílicos c) preferentes son el ácido benzoico, ácido hexahidrobenzoico, ácido butilbenzoico, ácido tolilíco, ácido α -etilhexánico, los ácidos grasos y sus mezclas de aceites natural así como ácido graso de soja, ácido graso de aceite de alazor, ácido graso de aceite de semilla de algodón, ácido graso de aceite de linaza, ácido graso de aceite de cacahuete, ácido graso ricinénico, pudiéndose emplear los aceites también como tales e incorporar en caso dado en los poliéteres por reacciones de deshidratación. Los poliéteres modificados con aceite, denominados resinas alquídicas, conducen dentro del marco de la invención a unos revestimientos especialmente corporeos.
5. 10.

- Alcoholes polivalentes preferentes para la obtención de las resinas alquídicas y poliésteres A son aquellos con 2 - 6, preferentemente 2 - 4 grupos OH y 2-24 átomos de carbono por molécula, tales como etilenglicol, propilenglicoles, butandioles, neopentilglicol, hexandioles, trimetilpentandiol-1,3, dimetilolciclohexano, perhidrobisfenoles, bisfenoles alcoholados con 2 unidades de óxido alquilénico por molécula, glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolhexano, pentaeritrita, dipenteritrita, sorbita y sus mezclas. Han demostrados ser especialmente adecuados el neopentilglicol, trimetilolpropano, dimetilolciclohexano y perhidrobisfenol.
15. 20.

- Las resinas alquídicas o bien poliésteres A pueden contener también condensados alcoholes monovalentes, tales como metanol, propanol, ciclohexanol, 2-etilhexanol, bencilalcohol en cantidades hasta un 15 % en peso, referido a la resina alquídica o bien poliéster A. Asimismo es posible sustituir hasta un 25 % de los compuestos éster por enlace uretano.
- 25.

- Las resinas alquídicas o bien poliésteres A que se ob-
- 30.

5. tienen dentro del marco de la invención son en su mayor parte masas insolubles en agua, fundibles, que no se pueden repartir sin ulteriores aditivos en la fase acuosa. Por esta razón no es deseable emplear óxidos polialquilénicos, así llamados policeras, como alcoholes polivalentes para la síntesis de A, ya que tales componentes vuelven hidrofila a la resina, lo que repercute en una menor estabilidad al agua del producto endurecido.

10. La selección de la clase y cantidad de las distintas materias primas a condensar a la resina alquídica o bién al poliéster A depende del peso molecular deseado y del terreno de aplicación de la laca a obtener de ellos. Las relaciones entre el peso molecular y la cantidad de materia prima se describen detalladamente en U. Holfort : Farbe und Lack 68 (1962) páginas 513-17, páginas 598-607.

15. Altos contenidos en componentes aromáticos le dan a los revestimientos una dureza especial, altos contenidos en componentes alifáticos les dan una buena elasticidad. Para la obtención de lacas de cochuración se emplean por regla general resinas alquídicas o bién poliésteres A con índice hidroxilo de 80 - 130, preferentemente aproximadamente 100. Para las lacas de cochuración son por lo general suficientes contenidos en aceite hasta un 45 % en peso.

20. Debido al gran número de las composiciones posibles de tipos de resinas libres de aceite hasta ricas en aceite se puede indicar el margen de viscosidad deseable solo en forma basta. Por regla general corresponde la viscosidad de las resinas alquídicas o bién poliésteres A a un tiempo de salida según DIN 53 211, medido como solución al 50 % en peso en xileno, de 50 hasta 250 segundos, para resinas de aceites cortos

25.

30.

y medios preferentemente a 90 - 130 segundos, para las resinas libres de aceite preferentemente a 80 - 130 segundos.

5. La obtención de las resinas alquídicas o bién de los poliéteres A se puede efectuar según procedimientos conocidos, véase "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), tomo 14/2, parte 2, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, páginas 1-5, 21-23, 40-44, o C.R. Martens, Alkyd Resins, Reinhold Plastics Appl. Series, Reinhold Publ. Comp. 1961, páginas 51 - 59. Según esto se hacen reaccionar alcoholes polivalentes y, en caso dado, monovalentes, así como ácidos carboxílicos polibásicos y, en caso dado ácidos monocarboxílicos, en caso dado aceites así como sus derivados capaces de esterificación por esterificación de fusión o azeo trópica, preferentemente en una atmósfera inerte, por ejemplo, a temperaturas
10. 140-260°C. La reacción se puede seguir mediante medición del índice de acidez y de la viscosidad.
- 15.

- La policondensación se puede efectuar en una o varias etapas realizándose, por ejemplo, el hervor de un aceite o la adición ulterior al polisemiéster en cada caso como
20. etapa independiente de la reacción de la sintetización del poliéster. Del peso molecular medio de la resinas alquídicas o bién de los poliéteres A se determina osmométricamente por presión de vapor en dioxano y acetona considerándose con valores diferenciados el inferior como el correcto.

25. Las dispersiones de la presente invención se pueden obtener preparando primeramente una resina alquídica o bién un poliéster a base de los ácidos policarboxílicos mencionados y dispersando éstos, a continuación, con ayuda de sustancias emulsionantes en fase acuosa.

30. Las resinas alquídicas o bién los poliésteres A se

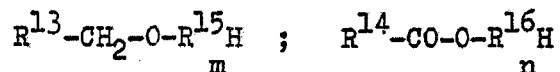
5. pueden dispersar en fase acuosa disolviéndolos junto con uno o varios emulsionantes y, en caso dado, ulteriores aditivos en disolventes compatibles o parcialmente compatibles con agua, tales como por ejemplo acetona, alcohol etílico, isopropanol, introduciendo y agitando esta solución en la fase acuosa y retirando el disolvente orgánico a continuación por evaporación.

10. Por el contrario se dá preferencia a un procedimiento según el cual A se agita íntimamente en fusión a 80 - 120°C con los aditivos y, a continuación, en esta fusión se introduce y agita la fase acuosa.

15. Este proceso se puede realizar por regla general en un reactor usual para la obtención de resinas alquídicas. En la mayoría de los casos aquí no son necesarios grupos mezcladores de giro rápido o mecanismos agitadores. Naturalmente se puede efectuar la dispersión de la fusión también mediante adición de la fase resina orgánica en la fase acuosa. Aquí es asimismo posible presentar los emulsionantes B repartidos en la fase acuosa C e introducir la resina alquídica o bien la resina de poliéster A, libre de emulsionante, en la mezcla de B y C.

20. Los emulsionantes B necesarios para la dispersión de las resinas alquídicas o bien de los poliésteres A pueden ser de clase iónica o no iónico o tipos mixtos, tal y como se describen, por ejemplo, en "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), tomo 14/1, parte 1, 4ª edición. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, páginas 190-208.

25. Emulsionantes iónicos preferentes son los C₁₂₋₁₈-alquil-sulfatos y -sulfonatos con un resto C₁₂-C₁₈-alquilo. Emulsionantes no iónicos preferentes son los compuestos de
30. fórmula



5. donde R^{13} y R^{14} significan un grupo alifático, cicloalifático, aralifático o aromático con 7-25 átomos de carbono, R^{15} y R^{16} significa C_2H_5O , C_3H_7O ó C_4H_9O y m y n significan números enteros de 3 hasta 100.

10. Emulsionantes B del tipo mixto preferentes se pueden obtener por sulfatación de los grupos hidroxilo de los emulsionantes no iónicos.

15. Además también se pueden emplear los oligómeros y polímeros como emulsionantes B o sustancias B estabilizadoras de la emulsión. Entre éstas se encuentran, por ejemplo, los coloides protectores, tales como caseína, el acetato de polivinilo parcial y totalmente saponificado, los polímeros y los copolímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico, así como los poliésteres, donde los grupos carboxilo pueden estar total o parcialmente neutralizados, pero también los poliésteres que se han copulado directamente a través de enlaces éster o a través de un grupo intermedio con una o varias cadenas de óxido polialquilénico con 2-4 átomos de carbono en el resto óxido alquilénico, derivándose éstos grupos intermedios de una resina de melamina o un elemento constitutivo de poliisocianato o silicona. Estos poliésteres modificados mencionados en último lugar son denominados a continuación resinas emulsionantes y conducen a unos recubrimientos especialmente compatibles. Tales resinas emulsionantes se pueden sintetizar de un poliéster, en caso dado modificado con aceite, como parte hidrófoba, y un óxido polialquilénico en caso dado bloqueado unilateralmente por grupos metoxi, etoxi, propoxi o butoxi, por ejemplo, óxido polietilénico.
- 20.
- 25.
- 30.

co u óxido polipropilénico con 6-100, preferentemente 10-70 unidades de óxido alquilénico con 2-4 átomos de carbono en el resto alquileo como parte hidrófila.

5. La parte poliéster se puede obtener aquí de las mismas materias primas que ya se han descrito más arriba para la resina A a emulsionar, pero se pueden modificar adicionalmente con restos de óxido polialquilénico (por ejemplo polifera). Como ya se ha indicado es posible preparar independientemente la parte poliéster de la resina emulsionante y ligarla a continuación con el óxido polialquilénico a través de una resina de melamina o un poliisocianato. Tales procedimientos se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DE-OS 2 503 389, 2 455 896, 2 555 896, 2 503 388, 2 528 212, 2 556 621. Los óxidos polialquilénicos empleados pueden ser homopolíéteres, pero también copolíéteres en distribución en bloque o distribución estadística.
- 10.
- 15.

- La cantidad de restos de óxido polialquilénico en la resina emulsionante puede ascender a un 5-70, preferentemente un 5-30 % en peso, referido a la resina emulsionante. La resina emulsionante contiene, además, preferentemente grupos COOH que pueden estar no neutralizadas o bien neutralizadas parcial o totalmente y estar presente en la resina en una cantidad de manera que el índice de acidez en estado no neutralizado ascienda a 0-50, preferentemente 15-35. Como medio de neutralización se emplean generalmente sales alcalinas, amoníaco y aminas, siendo especialmente adecuadas la trietilamina, trietanolamina, dietanolamina, dimetiletanolamina, metildietoanolamina, y N,N-dimetilamino-metilpropanol.
- 20.
- 25.

- Resinas emulsionantes especialmente adecuadas se obtienen de un poliéster rico en OH a base de ácido ftálico y/o
- 30.

5. ácido tetrahidroftálico y trimetilolpropano por reacción en el sentido de la publicación alemana DE-OS 2 556 621 y 2 528 212 con un precondensado de óxido polietilénico-isocianato, encontrándose el contenido en restos de óxido polietilénico de la resina emulsionante entre 10 y 20 % en peso y mostrando las unidades de óxido polietilénico pesos moleculares medios entre 800 y 3000.

10. Una resina emulsionante especialmente eficaz se compone de un condensado de poliésteres ramificados y los productos de reacción de óxidos polietilénicos terminados en monoalquilo con diisocianatos, tal y como se describe en las publicaciones alemanas DE-OS 2 556 621 y 2 528 212 (= patente US 40 28 313).

15. Para la obtención de las dispersiones según la presente invención se pueden emplear fundamentalmente todas las sustancias B descritas, emulsionantes y formadoras de coloides protectores, individualmente y en mezcla. Sin embargo tiene preferencia emplear para las mezclas emulsionantes resinas emulsionantes oligómeras y/o polímeras de la clase descrita. Dis-

20.ersiones especialmente buenas se obtienen al emplear mezclas de una resina emulsionante y un emulsionante de bajo peso molecular iónico, preferentemente, no iónico, debiendo ascender la cantidad total de las sustancias emulsionantes a menos de un 10 % en peso (referido a los componentes no volátiles de

25. la dispersión).

30. La fase C acuosa contiene además de agua, en caso dado agentes de neutralización cuya cantidad se debe dimensionar de manera que sea como mínimo suficiente para la neutralización parcial o total de los grupos carboxilos aún existentes en la resina alquídica o bien en la resina de poliéster A. Como me-

5. dios de neutralización se pueden emplear alcalis, amoniaco o, preferentemente, las aminas arriba mencionadas. Convenientemente se introduce en el emulsionado en fusión la amina con una parte del agua en la fusión, se agita, y después de homogeneizar se agrega el resto del agua para ajustar la dispersión al contenido en sólidos deseados, que por lo general se encuentra entre un 40 y 60 %.

10. En una forma de ejecución preferente para la obtención de las dispersiones de la presente invención se mezclan primeramente en forma íntima la resina alquídica o bién el poliéster A, la resina emulsionante y, en caso dado, las ulte-
15. riores sustancias emulsionantes B en fusión a 80-120°C, después se agrega bajo agitación a 80-100°C una parte de la fase acuosa que, en caso dado, contiene el medio de neutralización y, después de homogeneizar, se agrega el resto del agua hasta ajustarse el contenido en sólidos deseados y la viscosidad deseada.

20. Las dispersiones según la presente invención se pueden combinar, si se desea, durante o después de su preparación con otros polímeros, por ejemplo, poliacrilatos, poliuretano así como resinas duras, polímeros sin modificar y modificado, tal y como se describen, por ejemplo en H. Kittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, tomo I, parte 1, páginas 122-445.

25. Para la obtención de revestimientos se le agregan a las dispersiones acuosas resinas de aminoplasto diluibles con agua encontrándose la proporción en peso de resina alquídica o bién poliéster A con respecto al aminoplasto (referido a la resina sólida) entre 95:5 hasta 50:50, es decir, la proporción de aminoplasto asciende a un 5-50, preferentemente un
30.

10-30 % en peso de aminoplasto, referido a la suma de la resina A y el aminoplasto.

5. Como resinas de aminoplasto se han de considerar, por ejemplo, los productos de condensación de melamina-formaldehído o úrea-formaldehído. Resinas de melamina son todos los condensados de melamina-formaldehído tradicionales no eterados o eterados con monoalcoholes saturados con 1 hasta 4 átomos de carbono, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente francesa 943 411 o en D.H. Solomon, The Chemistry of Organic Film-
10. formers, 235-240, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967,. Las resinas de melamina se pueden sustituir, sin embargo, también total o parcialmente por otros aminoplastos reticulantes, tal y como se describen, por ejemplo, en "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), tomo 14/2, páginas 2, 4ª edición., Georg
15. Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, 319 y siguientes.

Las dispersiones de la presente invención son estables al almacenamiento a temperatura ambiente durante meses. Una dispersión se considera como "estable al almacenamiento" cuando durante un periodo de tiempo indicado no presenta ni fenó-
20. menos de descomposición, tales como formación de copos, sedimentaciones o similares, ni tampoco variaciones esenciales en las propiedades de una laca a fabricar con ella. Las dispersiones de la presente invención son también muy estables a temperaturas más elevadas tal y como se presentan frecuentemente al ser alma-
25. cenadas en recipientes expuestos a las irradiaciones solares. Resisten almacenamientos a 50°C durante como mínimo 3 días, en la mayoría de los casos sin embargo periodos de tiempo muchos más largos sin pérdida de calidad.

A las dispersiones de la presente invención se les
30. pueden agregar agentes auxiliares y aditivos usuales siempre que

no reduzcan demasiado la estabilidad de la dispersión, por ejemplo, coloides protectores, antiestumantes, antisedimentantes, medios protectores contra la congelación, así como aditivos influenciadores de la viscosidad.

5. Las dispersiones según la presente invención se pueden elaborar a lacas en forma en sí conocida. Para ello se pueden amasar y elaborar, en caso dado bajo adición de resina de combinación y agua, si se desea, con pigmentos usuales, tales como dióxido de titanio, cromato de bario, óxido de hierro y otros, según procedimientos tradicionales. También es posible emplear dispersiones acuosas de pigmento, así llamadas "Slurries", o frotar las resinas adicionales con el pigmento y mezclarlas a continuación en la dispersión.

10. Por razones de mejor elaborabilidad y recepción del pigmento es a veces ventajoso llevar las dispersiones en la preparación de las lacas a valores de pH determinados, por ejemplo 7,5-8,5. En la mayoría de los casos se emplean para ello las aminas ya utilizadas para la neutralización. Además se pueden agregar agentes auxiliares adicionales, tales como medios facilitadores de la fluidez, catalizadores de la reticulación y similares. Las lacas obtenidas con las dispersiones de la presente invención se pueden aplicar según las técnicas de aplicación usuales, por ejemplo, por inmersión, pulverización, riego, sobre los materiales a lacar. La viscosidad necesaria para ello se ajusta por regla general mediante la adición de agua.

15. Reducidos aditivos de disolventes miscibles con agua, tales como etanol o butilglicol pueden asimismo ser agregados, pero sin embargo se prescinde de esto.

20. Las películas de laca aplicadas se pueden endurecer

a temperatura más elevada, por ejemplo, entre 60 y 270°C; el margen de temperatura más alto se emplea aquí preferentemente para las resinas alquídicas pobres en aceite y los poliésteres libres de aceite.

5. Las dispersiones de la presente invención no solo se pueden emplear para la obtención de lacas, sino también como productos de partida para estructuras no laminares, tales como cuerpos conformados, geles y similares.

10. Los ejemplos a continuación explican la invención sin limitarla. Las partes indicadas son partes en peso; los porcentajes significan por cientos en peso.

Ejemplos

I. Obtención de los emulsionantes

Emulsionante 1

15. a) Preparación de un componente isocianato hidrófilo.

20. En un matraz previsto de agitador, de 2 litros de capacidad, dotado de termómetro interior, agitador, embudo goteador y tubuladura de alimentación de gas se deshidratan 400 g de un alcohol de óxido de polietilénico iniciado con n-butanol del peso molecular 2000 durante 30 minutos a 120°C bajo aplicación de un vacío (15 torr). En la fusión enfriada a 100°C se introducen y agitan primeramente 2 cc de cloruro benzofílico; después se agregan, en una sola vez, 33,6 g de hexametilendiisocianato.

25. Después de un periodo de reacción de 60 minutos se determina el contenido de isocianato de la mezcla. El índice NCO de la mezcla asciende entonces a 1,8 - 1,9 % de NCO (calculado: 1,95%).

30. Después de enfriar la fusión se obtiene el componente isocianato (a) hidrófilo, adecuado para las ulteriores reac-

ciones, como sustancia cristalina cerosa.

b) Obtención de un poliéster

5. De 2 moles de anhídrido de ácido hexahidroftálico, 1 mol de anhídrido de ácido ftálico, 1 mol de anhídrido de ácido maleico y 3,5 moles de trimetilopropano se prepara bajo atmósfera de nitrógeno, en fusión, un poliéster con un índice de acidez < 4 , un índice OH de 264 y un peso molecular medio \bar{M}_n de 1580.

c) Preparación del emulsionante

10. 340 g del poliéster obtenido se deshidratan durante 30 minutos a 140°C y 12 torr. A la fusión se le agrega entonces a 120°C 43,3 g del componente isocianato hidrófilo (a). La fusión se agita bajo nitrógeno durante 1 hora a 120°C. Después de esto ya no se puede demostrar ningún NCO libre más. A continuación
15. se le agregan a la fusión 26,2 g de anhídrido de ácido ftálico. Después de un periodo de reacción de 70 minutos a 120°C se determina el índice de acidez del poliéster modificado: éste asciende a 28,4 g (calculado 28,1). En la fusión caliente del poliéster modificado de esta manera se introducen 14,5 g de
20. 2-dimetilaminoetanol. El contenido de unidades de óxido etilénico en el poliéster modificado se encuentra en 9,45 % en peso, el contenido en grupos carboxilato asciende a 1,53 % en peso.

Emulsionante 2

25. a) 134 g de trimetilolpropano y 130,7 g de anhídrido de ácido tetrahidroftálico se esterifican a 220°C bajo atmósfera de nitrógeno hasta el índice de acidez 4. La viscosidad de la etapa previa (a) obtenida corresponde a un tiempo de salida (medido como solución al 60 % en dimetilformamida según DIN 53 211) de 170 segundos.

30. b) 500 g de esta etapa previa y 88,2 g del componente isocianato

hidrófilo (véase la obtención del emulsionante 1) se hacen reaccionar entre sí a 100 - 105°C hasta que ya no se pueda demostrar grupos isocianatos libres.

5. c) 580 g del producto obtenido bajo b) se hace reaccionar con 39 g de anhídrido de ácido tetrahidroftálico a 120°C a un semi-poliéster del índice de acidez de aproximadamente 27.

A 610 g de la etapa c) se agregan bajo agitación a 95 - 100°C cuidadosamente 26,1 g de dimetiletanolamina.

10. La resina solidifica al enfriar a una masa fundible, tenaz-elástica.

Emulsionante 3

Oxido etilénico inertado sobre nonilfenol (proporción molar 1:20) con las siguientes propiedades:

15. Punto de enturbiamiento (al 1 % en agua): aproximadamente 100°C
Tensión superficial (0,1 g/l de agua): 44.0 dyn/cm
Efecto reticulador (DIN 53 901): aproximadamente 50 segundos a 60°C.
Punto de fusión aproximadamente 30°C.

Emulsionante 4

20. Obtención análogo a 1; sin embargo se agregan a 340 g del poliéster obtenido bajo b) 60 g del componente isocianato hidrófilo (a).

II. Obtención de las resinas alquídicas o bien poliésteres A.

Resina (A)

25. 173,1 partes del producto previo empleado para la resina B, 8,31 partes de trimetilolpropano, 11,8 partes de neopentilglicol, 11,9 partes de ácido benzoico y 115,8 partes de anhídrido de ácido tetrahidroftálico se esterifican después de una fase de calentamiento, en un reactor adecuado, bajo
30. paso a través de N₂ a 195°C aproximadamente, hasta que el índice

ce de acidez ascienda a 16. La viscosidad final de la resina, medido al 50 % en xileno, según DIN 53 211, corresponde a un tiempo de salida de 119 segundos; el contenido de aceite de la resina es de un 41 %.

5. Resina (B)

84,6 partes de aceite de ricino, 3,56 partes de trimetilolpropano y 11,84 partes de anhídrido de ácido ftálico se hierven a 250°C bajo condiciones deshidratantes, a un producto con un índice de acidez de 25-35.

10. 137,4 partes de este producto previo, 90,2 partes de trimetilolpropano, 11,8 partes de neopentilglicol, 11,9 partes de ácido benzoico y 120,4 partes de anhídrido de ácido tetrahidroftálico se mezclan, después de una fase de calentamiento en un reactor adecuado bajo conducción a través de N₂ a unos 195°C hasta que el índice de acidez del producto ascienda a 15-16.

15. La viscosidad final de la resina, medido al 50 % en xileno según DIN 53 211, corresponde a un tiempo de salida de 120 segundos. El contenido en aceite es de aproximadamente un 35 %.

Resina (C)

20. 134 partes de trimetilolpropano, 74,5 partes de ácido adípico, 64,4 partes de anhídrido de ácido tetrahidroftálico y 81,2 partes de ácido hexahidrobenczoico se esterifican bajo una atmósfera de N₂ en un reactor adecuado, después de una fase de calentamiento a unos 200°C, hasta un índice de acidez de

25. 16. La viscosidad de la resina, medido como solución al 50 % en xileno según DIN 53 211, corresponde a un tiempo de salida de 113 segundos. La proporción de ésteres de ácido tetrahidroftálico condensados, referido al componente ácido total, asciende a aproximadamente a un 45 %.

Ejemplo 1

5. Obtención de la dispersión: se reúnen 19539,0 partes de resina B, 840,4 partes de emulsionante 4 y 630,3 partes del emulsionante 3, bajo agitación se calienta en el transcurso de 30 minutos en una atmósfera de N_2 a $120^{\circ}C$ y se mantiene durante 15 minutos a esta temperatura. Después se dosifica a unos $100^{\circ}C$ una mezcla de agua desionizada y dimetiletanolamina (a continuación denominada DMEA) con lo que la temperatura en el reactor baja a $50-40^{\circ}C$. La cantidad en agua y DMEA se dimensiona de
10. manera que
- a) los grupos carboxilos de la resina se neutralicen totalmente y
- b) la dispersión que se forma tenga un contenido en sólidos de aproximadamente un 40 %. Después de enfriar se ha obtenido una
15. dispersión de partícula fina, fluida.

Preparación de lacas blancas pigmentadas.

20. 4,8 partes de DMEA (al 50 % en agua), 100 partes de resina de melamina hidrosoluble (al 90 % en i-propanol) con una viscosidad según Gardner de Z 2 - Z 6, 210 partes de pigmento de TiO_2 y 180 partes de agua se rayan en un molino de perlas durante 15 minutos, después se agregan 525 partes de la dispersión de arriba y se sigue frotando durante 5 minutos. La laca así obtenible tiene un grado de pigmentación de un 70 % y una proporción entre resina alquídica y resina melamínica de 7 : 3.
25. Después de un periodo de maduración se diluye la laca con agua des-ionizada a una viscosidad correspondiente a un tiempo de salida de 20 segundos y a continuación se pulveriza sobre placas de vidrio, o bien chapas de acero. Después de un tiempo de ventilación se cochuraron los objetos recubiertos durante
30. minutos a $140^{\circ}C$.

Se obtienen unos recubrimientos de buena fluidez con las siguientes propiedades:

Espesor de capa unos 40 μ m

Brillo (Gardner 20°): 76; Ensayo de flexión de púa (ASTM D-522-60):

5. 32%;

Valor según Erichsen (DIN 53156): 7,5; Corte de rejilla

(DIN 53 151): 0-1;

Dureza de lápiz: HB

Dureza al péndulo (DIN 53 157): 104 segundos

10. Profundización de impacto directo (ASTM-D-2794): 50 +

Resistencia al agua en agua, Temperatura ambiente: 10 días sin plastificar ni formación de burbujas (DIN 53 209).

Estabilidad al almacenamiento

15. La dispersión es estable al almacenamiento durante semanas a temperatura ambiente. Al almacenar a 50°C resiste 5 días sin perjuicio. Solo después de 12 días a 50°C se forma una reducida cantidad de sedimento redispersable.

En una laca blanca, que se preparó con una dispersión almacenada durante 12 días a 50°C se pudieron medir los siguientes valores:

20. tes valores:

Espesor de capa ~ 40 μ m

Brillo (Gardner 20°): 76;

Valor según Erichsen (DIN 53156): 8,0;

Dureza al lápiz: HB;

25. Profundización por impacto directo: 60+;

Ensayo de flexión de púa: 32 %;

Corte de rejilla: 1

Dureza al péndulo: 85 segundos

Resistencia al agua en agua a temperatura ambiente: 10 días sin

30. plastificar ni formar burbujas.

Ejemplo 2

5. 1860,0 partes de resina B, 80,0 partes del emulsionante 2, 60,0 partes del emulsionante 3 se elaboran como descrito en el ejemplo 1 a una dispersión al 40 % y se sigue elaborando según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 a una laca blanca. Se obtiene un revestimiento con los siguientes valores de medición:

- Espesor de capa 33 μ m
- Brillo (Gardner 20°): 77;
- 10. Valor según Erichsen (DIN 53156) 8,9 ;
- Dureza al lápiz: HB;
- Profundización al impacto directo: 44/
- Dureza al péndulo: 94 segundos;
- Ensayo de flexión de puéa: 32 %;
- 15. Corte de rejilla: 1 ;

La dispersión sigue totalmente en orden después de almacenar durante 12 días a 50°C.

Ejemplo 3

20. 1860 partes de resina A, 80,0 partes del emulsionante 1, 60,0 partes del emulsionante 3 se elaboran como descrito en el ejemplo 1 a una dispersión al 40 %. De la dispersión se preparó procediendo conforme a la mencionado en el ejemplo 1 una laca blanca. Un revestimiento preparado de ésta cochuración (30 minutos a 140°C) tenía las siguientes propiedades:

- 25. Espesor de capa 31 μ m
- Brillo (Gardner 20°): 79;
- Valor según Erichsen (DIN 53156) 8,0 ;
- Dureza al lápiz: HB ;
- Profundización por impacto directo: 80+
- 30. Corte de rejilla: 0-1

Almacenamiento en agua a 40°C: como mínimo 2 días sin plastificar ni formar burbujas.

Ejemplo 4

Preparación de la dispersión:

5. 3245,3 partes de resina C, 139,6 partes del emulsionante 2, 104,7 partes del emulsionante 3 se agitan a 110-125°C a una fusión homogénea. Esta fusión se introduce a unos 115°C bajo agitación en la fase acuosa previamente calentada a unos 40°C y que contiene tanta agua y dimetiletanolamina de manera que
10. aproximadamente un 90 % de los grupos COOH presentes en la resina E sean neutralizados y el contenido en sodios de la dispersión que se forma se encuentre en aproximadamente un 50°C. Se sigue agitando durante otros 30 minutos y después se ajusta con agua a un contenido en resina del 45 %. Se obtiene una dispersión muy estable al almacenamiento que resiste 30 días a 50°C sin formar sedimentos.

Preparación de una laca blanca:

- 476 partes de resina de melamina hidrosoluble,
2,3 partes de dimetiletanolamina, 750 partes de pigmento de TiO₂,
20. y 333 partes de agua se frotan durante 15 minutos en un molino de perlas. De este frotamiento y de la dispersión anteriormente descrita se prepara mediante mezcla una laca blanca con una proporción en peso entre resina alquídica y resina melamínica de 7:3 y un grado de pigmentación de un 75 %, después de madurar
25. durante 1 día se diluye con agua a viscosidad pulverizable correspondiente a un tiempo de salida de 21 segundos (DIN 53 211), y se pulveriza sobre placa de vidrio o bien chapas y se cochura durante 30 minutos a 140°C. Se obtiene un lacado con las siguientes propiedades:
30. Brillo (Gardner 20°) : 71

Valor según Erichsen 6,5

ASTM : 32 %

Corte de rejilla: 1

Dureza al lápiz: 4 H

5. Dureza al péndulo: 129 segundos.

Si los lacados se almacenan en agua a temperatura ambiente no muestran después de 20 días ninguna formación de burbujas, ninguna plastificación o pérdida de la adhesión.

10. 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 dispersiones acuosas de poliésteres

5. A) 25 - 60 % en peso de como mínimo una resina alquídica dispersada o bién poliéster libre de aceite, con un peso molecular medio M_n entre 800 y 6000,
- B) 3 - 15 % en peso de como mínimo un emulsionante y
- C) 25 - 62 % en peso de fase acuosa, en cada caso referido a la suma de los componentes A, B y C, caracterizado porque la
10. resina alquídica o bién en poliéster A libre de aceite se homogeniza en fusión a temperaturas de 80 - 120°C con el emulsionante y en esta fusión se introduce y agita el agua, o bién a la inversa la fusión se introduce y agita en el agua o bién en la fase acuosa C.
15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina alquídica o bién el poliéster A libre de aceite posee un índice de acidez de 3 - 25 y el componente ácido de la resina alquídica o bién del poliéster A libre de aceite se compone de
20. a) 10 - 100 moles-% de restos condensados de ácidos carboxílicos polibásicos con 4 - 30 átomos de carbono, en los cuales los grupos carboxilo están enganchados a átomos de carbono secundarios y/o terciarios y no están enlazados con otros átomos de carbono a través de un enlace múltiple,
25. b) 0 - 90 moles-% de restos condensados de otros ácidos carboxílicos alifáticos y/o aromáticos polibásicos con 4 - 12 átomos de carbono, y
- c) 0 - 60 % en peso de restos condensados de ácidos monocarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos con
30. 6 - 35 átomos de carbono,

refiriéndose por porcentajes molares en cada caso a la suma de los componentes a) y b) y los porcentajes en peso c) a la resina alquídica o bién al poliéster A.

5. 3.- Procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de poliésteres, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid, 18 NOV. 1979

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. M. GOMEZ ACEBO Y PONS

en p. Firmado: J. Suarez Rizo