



254 267

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a una solicitud de patente de invención por veinte años, para España y sus Posesiones, por PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ESTERES SINTETICOS, ESPECIALMENTE DE RESINAS DE HIDROCARBONOS MODIFICADAS, a favor de la razón social FOOD MACHINERY AND CHEMICAL CORPORATION, de nacionalidad estadounidense, residente en Nueva York, 161 East 42nd Street, Estados Unidos.

La presente invención se refiere a los ésteres sintéticos idóneos para la formación de composiciones de revestimiento y particularmente a ésteres sintéticos de ciertas resinas de hidrocarburos modificadas con ácidos grasos, convenientes en la preparación de barnices, esmaltes, etc.

Durante mucho tiempo se ha deseado adoptar el bajo costo y la fácil disponibilidad de hidrocarburos y sus polímeros de un peso molecular relativamente bajo, para el uso en la formación de revestimientos de alta calidad, aglutinantes, etc.; sin embargo, estos materiales, generalmente ofrecen propiedades físicas pobres y una escasa adhesión a muchas superficies, y, además, han resultado nulas las



254267

18D10

tentativas efectuadas para mejorarlos en estos aspectos.

15

Una característica de esta invención es proporcionar unos ésteres de hidrocarbano modificado , a bajo precio, de ácidos grasos, cuyos ésteres son solubles en disolventes de hidrocarbonos y compatibles con varias resinas, por ejemplo, resinas nitrogenadas y resinas alquidas.

20

Otro aspecto de la invención consiste en ofrecer una clase de ésteres que comprenden desacostumbradas proporciones elevadas de ácidos grasos versátiles, no costosos, y que resultan de utilidad en la preparación de revestimientos duros y recios, resistentes a los productos químicos y a la luz y que se adhieren bien a muchas superficies.

25

Según esta invención, se preparan nuevos ésteres por medio de la reacción de policiclopentadienos epoxidizados con ácidos grasos. Los ciclopentadienos contienen preferentemente 1 2a 2 grupos de epoxy, y 3 á 6 grupos de ciclopentadieno. Con preferencia, los ácidos son monómeros o polímeros de ácidos grasos, que tienen de 4 á 24 átomos de carbono y se utilizan en la proporción de 1 á 7 partes por peso, por 1 parte de poliociclopentadieno epoxidizado.

30

35

En la versión preferente de esta invención se preparan los ésteres mediante la reacción del policiclopentadieno modificado con ácidos grasos insaturados, por ejemplo, los ácidos grasos secadores de aceite. Estos ésteres son compuestos secadores que se convierten en revestimientos duros y recios, resistentes a los álcalis, cuando se les somete a la acción del aire, bien a la temperatura ambiente o bien a temperaturas elevadas. En otra versión de realización, los ésteres se preparan por medio de la reacción del policiclopentadieno modificado con un ácido graso saturado. Estos ésteres son compuestos sin secar que pueden em-

40

- 3 - 254 267 18 DIC



45

plearse como revestimientos termoplásticos, o mezclados con resinas de fraguado térmico para producir revestimientos de esta clase.

50

Ambos ésteres, los secos y los sin secar, se comparan favorablemente con las propiedades de los ésteres anteriores, por ejemplo los alcoholes polihidroxi de bajo peso molecular, o los productos originados por una reacción de polihidroxi sintético de elevado peso molecular, y más costosos, siendo incluso superiores a ellos en algunos aspectos. De esta forma, en común con los ésteres indicados de compuestos de polihidroxi sintético de elevado peso molecular, tienen una resistencia alcalina, adhesión, color y propiedades de resistencia química, todas ellas superiores a los otros ésteres. En todo caso, también las ventajas particulares sobre esos materiales, de la dureza inherente, estabilidad en el color aún sometido al aire libre, la compatibilidad con los disolventes alifáticos, y la posibilidad de formar pulimentos perfectos y revestimientos consistentes, por ejemplo, esmaltes tratados al calor, con un gasto mínimo de resinas nitrogenadas de elevado precio.

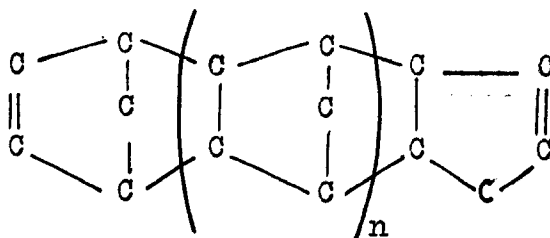
55

60

65

El policiclopentadieno que se emplea en la formación de estos ésteres se prepara por medio de la polimerización al calor, del ciclopentadieno o el diciticlopentadieno, representándose en la fórmula siguiente:

70



siendo $n = 1$ á 4 . Los ciclopentadienos alquilatados, por ejemplo el ciclopentadieno de metilo, resultan asimismo de Provecho en la preparación de pñímeros. La polimerización

254267

180

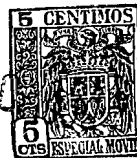


75 al calor es llevada a efecto convenientemente sometiendo a
reflujo al ciclopentadieno o al dicitlopentadieno, a una tem-
peratura que oscila entre 145°C y 220° C, en un tiempo aproxi-
mado de 15 á 20 horas, y separando el producto de los monó-
meros y el dímero no reactados, mediante la destilación de
estas impurezas, alrededor de los 170°C y 100 mm. de mercu-
rio. La polimerización al calor puede someterse a presión de
80 cerca de 100 libras en un recipiente para estos fines. Esto
origina un ahorro considerable de tiempo, disminuyendo el
que se precisa para la reacción en, aproximadamente, 4 á
5 horas por lo general.

85 El policiclopentadieno modificado, que en adelante se
denominará como un policiclopentadieno epoxidizado, se pre-
para por medio de la reacción del policiclopentadieno dino-
saturado con un reactivo epoxidizante, con preferencia un
perácido alifático inferior que se licúa aproximadamente a
90 la temperatura ambiente. El perácido puede formarse previa-
mente, o "in situ" en el medio reactor, con el ácido corres-
pondiente y el peróxido de hidrógeno. En el caso en que for-
me previamente el perácido, se lleva convenientemente la
reacción dentro de un recipiente idóneo para reacciones, in-
95 troduciendo el policiclopentadieno y añadiendo aproxima-
damente una molécula gramo del perácido del mismo, lentamen-
te, y agitando a una temperatura entre 35° y 40°C. Conti-
nuando la adición de todo el perácido, es conveniente elevar
la temperatura entre los 45 y 55°C y mantenerla así hasta
100 que el perácido esté substancialmente consumido.

Si se da el caso de que la reacción perácida se forme
"in situ" se introducen en el recipiente propio para reac-
ciones, tanto el policiclopentadieno -aproximadamente 0.25
a 1.0 molécula gramo de ácido alifático por cada molécula

5-254267 1807



105 gramo de insaturación etilénica, y, si el ácido alifático
es distinto del fórmico, un catalizador fuertemente ácido
para la formación perácida. Un procedimiento típico, cuando
se emplea el ácido a-cético, comprende la adición a este áci-
do agitando, de poco más o menos una molécula gramo de peróxi-
110 do por molécula gramo de insaturación en el policiclopenta-
dieno que ha de sufrir la reacción. Durante la adición del
peróxido de hidrógeno, es conveniente mantener la temperatu-
ra de la mezcla reactiva entre los 45° y los 55° elevándose
entre 60°C y 65°C al continuar añadiendo el peróxido de hi-
115 drógeno manteniéndose en este punto hasta que, tanto el
peróxido de hidrógeno como el perácido, se han consumido.

Es preferible utilizar un disolvente orgánico inerte
como por ejemplo cloroformo, benceno, etc. en la mezcla re-
activa, porque tal clase de disolventes reducen al mínimo
120 la descomposición de los anillos de epoxi que se forman, man-
teniendo la formación de los productos secundarios. El poli-
ciclopentadieno epoxidizado, preparado como se ha descrito
anteriormente, se extrae de la mezcla reactiva eliminando
las impurezas con un 10% de solución acuosa de sulfato só-
125 dico. Cuando se emplea un disolvente orgánico en la reacción
se extrae del producto con presiones reducidas.

El policiclopentadieno contiene un máximo de 2 grupos
epoxi, cada uno de los cuales reacciona con 2 grupos ácidos
carboxílicos, y, por consiguiente, el policiclopentadieno
130 epoxidizado alcanza una funcionabilidad máxima de 4 en la
esterificación. Ha de notarse que los anillos epoxi, cuando
las condiciones de la hidrólisis se encuentran en la epoxida-
ción, se convierten en grupos hidroxilo y en ocasiones en aci-
loxilo, convirtiéndose cada grupo epoxi en dos grupos hidroxilo
o aciloxilo. Puesto que los grupos hidroxilo tienen una funcio-
135



254267

nabilidad de uno para la reacción con el ácido carboxílico,
 y los grupos de acicloxi, en las condiciones de intercambio
 de éster, reaccionan asimismo con un éster que forma un grupo,
 esta descomposición de grupos epoxi da por resultado la pro-
 ducción de grupos que no aminoran considerablemente la fun-
 cionabilidad del policiclopentadieno epoxidizado.

140

En los casos en que la cantidad estequiométrica de re-
 activo epoxidizante se emplee en la epoxidación, el producto
 epoxidizado tendrá una funcionabilidad de cerca del máximo
 teórico de 4, mientras que cuando se emplee menos de la can-
 tidad estequiométrica de perácido, la funcionabilidad del
 produc-to será correspondientemente inferior. Respecto a

145

ésto, es importante que el policiclopentadieno epoxidizado
 tenga una funcionabilidad de, por lo menos, 2, en su reacción
 con el ácido graso, y, convenientemente, cantidades de reac-
 tivos epoxidizados deberán emplearse, las cuales darán por
 resultado un producto que tenga esta funcionabilidad para

150

la esterificación. La funcionabilidad real de un policiclo-
 pentadieno epoxidizado determinado puede hallarse fácilmen-

155

te mediante simples cálculos estequiométricos que se basan
 en los pesos moleculares y los contenidos en oxígeno epoxi
 é hidroxí del material. El peso molecular del material epoxi-
 dizado puede determinarse fácilmente por procedimientos nor-

160

males para hallar el punto de congelación. El contenido de
 oxígeno epoxi puede determinarse con exactitud generalmente
 adecuada por medio del método de éter-HCl de Swern et al.

165

(Química Analítica, 19, 414-15, 1947), en el caso presente,
 disolviendo previamente la muestra en benceno, Sin embargo,
 como caso práctico, cuando el producto está totalmente epoxi-
 dizado, cerca del 30% delm oxígeno apoxi presente es estéri-
 camente obstaculizado, nõ pudiéndose determinar fácilmente

- 7 - 25426718010



170 por este procedimiento. De conformidad con ésto, cuando se desea analizar un producto epoxidizado totalmente por oxígeno epoxi, es preferible abrir los anillos de epoxi con ácido sulfúrico y entonces encontrar el producto de anillo abierto, para el contenido de hidroxí, como se describe a continuación. El contenido de epoxi o de oxígeno oxirano, puede calcularse fácilmente con el contenido de hidroxí. Esto puede determinarse fácilmente por el contenido de hidroxí y puede determinarse por el procedimiento de hidruro de litio y aluminio (descrito en "Organic Analysis, Interscience Publishers, Vol. II, 134-141 - 1954).

180 Conforme se ha establecido anteriormente, los ésteres nuevos se forman por medio de la reacción del policiclopentadieno epoxidizado, juntamente con un ácido graso, con preferencia en la proporción de 1 a 7 partes por peso del ácido graso para cada parte por peso del policiclopentadieno epoxidizado. Si la proporción del ácido policiclopentadieno epoxidizado es mayor que la de 7 a 1, la composición de éster formada resulta blanda e inadecuada para muchas aplicaciones, y si es menos que la de 1 a 1, el éster es quebradizo.

190 La acidez del ácido graso o la mezcla del ácido graso empleada en la formación del éster, no hubiera de ser mayor que la que neutralizará los grupos básicos, tales como el epoxi y el hidroxí, en el ciclopentadieno, y concretamente en el policiclopentadieno epoxidizado. Esto es por la razón conocida de que las resinas de revestimiento que tengan ácido libre presente en ellas, son álcalis sensibles. Por otra parte, la presencia de grupos libres de epoxi o hidroxí no resulta perjudicial, teniendo, incluso, la ventaja más adecuada en cuanto a la estabilidad del éster.

170

175

180

185

190

195

254 267 18 DIC



200 ter, favoreciendo asimismo la adhesión. La selección de los ácidos adecuados que han de emplearse desde el punto de vista de la equivalencia ácida, puede llevarse a efecto fácilmente determinando el peso equivalente del policiclopentadieno epoxidizado que ha de reaccionar, y eligiendo ácidos que tengan una acidez combinada por bajo de esta equivalencia.

205 Los ácidos grasos mono ó policarboxílicos pueden generalmente utilizarse en la formación del éster. Respecto a los ácidos monocarboxílicos, los ácidos grasos inferiores, por ejemplo el butírico, pentanoico, etc., pueden utilizarse así como los ácidos de peso molecular elevado, por ejemplo
210 los ácidos grasos que tengan cerca de 20 á 24 átomos de carbono. Los ácidos grasos, con preferencia monofuncionales, son los elevadamente grasos, es decir, los ácidos grasos conteniendo aproximadamente de 18 á 22 átomos de carbono, que se obtienen generalmente con glicéridos de producción natural.

215 Los ácidos grasos policarboxílicos que enlazan transversalmente las moléculas policiclopentadienas, aumentando así los pesos moleculares y las viscosidades de los ésteres, pueden utilizarse, de la misma forma, en la preparación de los ésteres siempre que no se empléen en cantidad tal que
220 originen un enlace transversal prematuro y, por lo mismo, la gelación. Como ejemplos de ácidos policarboxílicos idóneos se pueden citar el ácido maleico o ácidos policarboxílicos constituidos por ácidos grasos polimerizados tales como los ácidos dibásico y tribásico C-36 y C-54.

225 Los ácidos secadores y semiseccadores de aceite son ácidos convenientes, grasos y no saturados, en la preparación de los ésteres secadores preferidos. Los ácidos grasos insaturados típicos, y los aceites que se producen, se muestran

- 9 -

1801



254 267

en la Tabla I

230

TABLA I

<u>Acido</u>	<u>Enlaces dobles por molécula.</u>	<u>Aceites característicos en que se producen:</u>
Oleico	1	Soja - ajonjolí - palma.
Linoleico	2	Soja - linaza - alazor.
Linolénico	3	Linaza - perilla.
235 Eleasoteárico	3	Tung - Citicica.

235

Los ácidos grasos convenientes para la preparación del éster no secador, son los diferentes ácidos grasos saturados, así como los ácidos grasos que contienen una pequeña cantidad de insaturación que resulta insuficiente para el secado. Como ejemplos de ácidos grasos convenientemente saturados, tenemos el butírico, caproico, caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, araquídico, behénico y lignocérico.

240

La esterificación de los ácidos grasos con los policiclopentadienos descritos anteriormente, tiene lugar rápidamente, siendo los tiempos de la reacción sensiblemente menores que los encontrados con los compuestos de polihidroxi anteriores, debido a la elevada reactividad del grupo epoxi con los ácidos.

245 v

Un procedimiento adecuado de esterificación que puede emplearse en muchos casos con los sistemas de ácidos grasos de policiclopentadieno epoxidizado comprende el método de fusión en marmita cerrada. En este método, los ingredientes se mezclan en un recipiente provisto de un agitador mecánico, elementos de caldeo, dispositivo para hervir el nitrógeno a través del conjunto reactor, y una salida al exterior, calentándose la mezcla hasta unos 250°C., agitándola y some-

250

255

254267180



260

tiéndola a una atmósfera de nitrógeno durante un tiempo aproximado de 2 horas. El término de la reacción viene indicado por el descenso del número ácido del conjunto reactor hasta un nivel de 10 ó menos. Pueden emplearse métodos de esterificación alterna conveniente, tales como el azeotrópico, de marmita cerrada o el de abierta.

265

Hay una modificación de estas técnicas de esterificación, que resulta de ventaja particular, siempre que se desee reaccionar en su totalidad un policiclopentadieno epoxidado que tenga una funcionabilidad de esterificación de 4. Esta modificación comprende la adición al sistema de esterificación, de un catalizador tal como el hidróxido de litio o el hidróxido de trimetilamonio, manteniendo la reacción durante tiempos mayores, por ejemplo, de 4 á 5 horas.

270

Los ésteres son solubles en varios espíritus minerales no costosos, dotados de una estructura alifática, así como en los que tienen la estructura aromática. También resultan solubles en otros disolventes orgánicos, por ejemplo benceno, tolueno, xileno, etc., pudiendo aplicarse las películas de estos ésteres de la solución en cualquiera de estos disolventes.

275

280

Los ésteres citados pueden mezclarse con otros ingredientes para aumentar sus propiedades, como los revestimientos. Son materiales altamente compatibles, pudiendo mezclarse con una gran variedad de resinas, por ejemplo resinas fenólicas ó amino aldehidas, alquilas, resinosas, etc., ó con plastificantes adecuados. También pueden mezclarse los ésteres con aceites secos o semisecos, para formar compuestos oleorresinosos que se secan para formar revestimientos de calidad excelente. Asimismo, los pigmentos y tintes pueden incorporarse a las soluciones de los ésteres, proporcionando

285



254 267

18D

290

revestimientos de color de calidad altamente aceptable. Además, el policiclopentadieno epoxilizado que se emplea en la formación del éster, puede substituirse parcialmente con varios metales polihidroxi ó poliepoxi, que reaccionan con los ácidos grasos. Esto permite la modificación interna de la molécula de éster y, por consiguiente, la modificación de los revestimientos que se forman con el éster.

295

Las películas de los ésteres secos preferidos, mezclados con, o sin mezclar, se secan mediante enlaces transversales oxidantes para formar revestimientos infundibles e insolubles, duros y recios, resistentes a los álcalis. El secado puede llevarse a efecto a la temperatura ambiente por medio de un catalizador de secado corriente, por ejemplo cobalto, manganeso, etc., o bien puede acelerarse con o sin adición de un catalizador, aplicando calor, como por ejemplo, cociendo la película depositada a una temperatura aproximada de 100 á 200°C durante un breve tiempo.

300

305

Los ésteres no secos pueden utilizarse como revestimientos en el caso de que no haya resinas de fraguado térmico, en cuyo caso proporcionan un producto céreo para endurecer los revestimientos termoplásticos. Con frecuencia, sin embargo, estos ésteres se mezclan con resinas de fraguado térmico tales como las fenólicas o las amino aldehidas (amino aldehidas), ó los ésteres secos de esta invención. Estos compuestos pueden alcanzar la condición de termofraguado por medio de enlaces transversales de la resina de fraguado térmico con el éster no seco que proporciona un grado elevado en la resistencia álcali y en la tenacidad del revestimiento resultante.

310

315

Estos ésteres tienen aplicaciones en los casos de revestimientos, en especial cuando hay que tener en cuenta su

254267¹⁸⁰



320

dureza considerable y su resistencia álcali. Por consiguien-
te, resultan de utilidad en la formación de revestimientos
sobre varios cementos y argamasas, así como sobre metales y
maderas. Normalmente se aplican soluciones en disolventes or-
gánicos. También resultan útiles, sin embargo, en la forma-
ción de productos resinosos tales como el linóleum y estruc-
turas laminadas.

325

EJEMPLO I

330

Se mezclaron 170 gr. de un policiclopentadieno epoxi-
dizado Diels Alder, con peso molecular de 253 aproximadamen-
te, y conteniendo 8% de oxígeno apoxi determinado por el mé-
todo de eter-HCl; 165 gr. de ácido de aceite de castor des-
hidratado, y 168 gr. en Empol 1022, todo ello en un frasco
de 4 cuellos provisto de un agitador mecánico, un termóme-
tro, una entrada de nitrógeno, una pequeña abertura y una
capa calorífica. El Empol 1022 es una mezcla de ácidos C-18
polimerizados sin saturar, estando compuestonde cerca de
75% de ácido C-36 dibásico no saturado, y un 22% de ácido
C-54 tribásico, más el 3% de monómero. Este material lo fa-
brica la Emery Industries Inc., de Cincinnati, Ohio. La mez-
cla reactiva se calentó, agitándola y sometiénola a una at-
mósfera de nitrógeno, durante más de 20 minutos, hasta al-
canzar la temperatura de $250 \pm 5^\circ$ C manteniéndose así dos
horas. Pasado este tiempo, tanto el frasco como su contenido
se enfriaron, preparándose una solución con el 60% de sólidos
en espíritus B minerales. Se mezclaron después 80 gr. de
esta solución, 20 gr. de Melmac 243-3 y 0.05 gr. de un 6%
de solución de octoato de manganeso, dejando permanecer la
solución resultante, durante 24 horas. El Melmac 243-3 es
una solución con el 60% de sólidos en disolventes aromáti-

335

340

345

- 13 - 254267⁸⁰

350 cos de una resina de fraguado térmico de melamina-formaldehi-
do. Com esta solución se revistió luego un aplicador de pelí-
cula húmeda, placas de vidrio, de estaño limpio cal.30 y de
acero cal.20, pulimentados con disolvente. Los espesores de
355 las películas húmedas fueron 1.5 milésimas de pulgada y los
de las películas secas, de 1 milésima de pulgada. Se secaron
los revestimientos durante una hora al aire, cociéndose a
150°C durante 30 minutos, dejándolos en reposo durante 24
horas. A continuación se evaluaron. Los resultados obtenidos
se expresan en la Tabla II.

360 EJEMPLO II

Se obtuvo una reacción con 40 gr. del policiclopenta-
dieno apoxidizado del ejempló I, como se ha descrito en el
mismo, con 30 gr. de ácidos grasos de soja, y 30 gr. de
Empol 1022. Se preparó entonces una solución de 83.5 del pro-
365 ducto y 16.5 de los espíritus B minerales.

Se añadieron a la solución 0.84 gr. de naftanato al
6% de cobalto, 0.17 gr. de naftanato al 6% de manganeso, y
1.15 gr. de naftanato al 24% de plomo. Con esta solución se
370 revistieron luego placas de vidrio, estaño y acero, según
se ha descrito en el ejemplo I, secándose las películas a
la temperatura ambiente durante 72 horas, a continuación de
lo cual se evaluaron. Los resultados obtenidos se expresan
en la Tabla II.

EJEMPLO III

375 Se sometieron a reacción 35 gr. de un policiclopenta-
dieno exoxidizado conteniendo 6.85% de oxígeno apoxi, deter-
minado por el método de éter-CH₁, y 1.2% de oxígeno hidróxi-
co determinado por el método de hidruro de litio y aluminio
y 65 gr. de aceite de castor deshidratado, según se describe

254267

18



380 en el ejemplo I, preparándose una solución al 60% del produc-
to de la reacción en espíritus minerales naftilos. Se mez-
claron 80 gr. de esta solución, 20 gr. de Malmac 243-3 y
0.10 gr. de una solución al 6% de octoato de manganeso, per-
maneciendo la reacción resultante durante 24 horas y revis-
385 tiéndose luego placas de vidrio, estaño y acero según el
ejemplo I. Estos revestimientos se secaron durante una hora
cociéndose después a 150°C durante 30 minutos, tras lo cual
se les tuvo otras 24 horas, y se evaluó, con el resultado
que se da en la Tabla II.

390 EJEMPLO IV

Se so metieron a reacción 208 gr. de un policiclopenta-
dieno epoxidizado, conteniendo 6.4% de oxígeno poxi, según
el ejemplo I, con 150 gr. de ácido de aceite de castor des-
hidratado y 150 gr. de Empol 1022. Se preparó una solución
395 de 495 gr. del producto en 330 gr. de espíritus B minerales
Después, 85 gr. de esta solución se mezclaron con 15 gr. de
Melmac 243-3 y 0.05 gr. de octato al 6% de manganeso. La so-
lución resultante sirvió para revestir placas de vidrio, es-
taño y acero, valuándose conforme a lo descrito en el ejemplo
400 1º. Los resultados se expresan en la Tabla II.

EJEMPLO 5

Se calentaron 57 gr. de ácido esteárico y 5.7 gr. de
hidróxido de trimetilbencenamonio en un frasco de 4 cuellos
provisto de un agitador mecánico, un termómetro, una entra-
405 da de nitrógeno, una pequeña abertura y una capa calorífica,
durante media hora, a temperatura de 110°C. Se añadieron a
esta solución, agitándolos, 12.3 gr. de policiclopentadieno
epoxidado, con un peso molecular de unos 250 y teniendo
un contenido de oxígeno oxirano de 12.4% determinado por la

-15- 204267 180



410 apertura del anillo de oxígeno epoxi, y el análisis glicol
por el método de hidruro de litio y aluminio. Se calentó des-
pués la solución resultante en atmósfera de nitrógeno a
135°C durante 12 horas, agitando constantemente. Se enfrió
la mezcla reactiva disolviéndose en una mezcla de 500 ml. de
415 50-50 de benceno y éter, lavándose con 500 ml. de ácido 2%
sulfúrico, mantenido aproximadamente a 0°C. Se eliminó la
capa acuosa, secándose la solución orgánica sobre carbonato
sódico anhidro. Se agitó el producto de disolvente a presión
reducida, a continuación de lo cual se disolvió en espíritus
420 B minerales para proporcionar una solución al 60%. Se mez-
claron 7 gr. de esta solución con 3 gr. de Melmac 243-3, en-
friándose la solución resultante, hasta revestir placas de
estaño, vidrio y acero conforme el ejemplo I. Los revesti-
mientos se secaron durante una hora, cociéndose a 200°C du-
425 rante 30 minutos y dejándolos después permanecer durante 24
horas a la temperatura ambiente. Los resultados de valuación
de las pruebas se dan en la Tabla II.

EJEMPLO VI

Se calentaron 84 gr. de ácido oléico y 3.3 gr. de hidróxido
430 de litio en un frasco de 4 bocas y cuellos, provisto de un
agitador mecánico, una entrada de nitrógeno, un termómetro,
una pequeña abertura y una capa calorífica. Se disolvieron
12.4 gr. del policiclopentadieno epoxilizado empleado en el
ejemplo 5º, en 30 ml. de xileno, añadiéndose la solución re-
435 sultante a la mezcla reactiva en el frasco, calentándose la
mezcla en atmósfera de nitrógeno, agitándolo durante 4 ho-
ras y media a 250°C. Al término de ese periodo, tanto el
frasco como el contenido, se enfriaron tratándose el con-
tenido conforme lo descrito en el ejemplo 5º, para purifi-
440 car y separar el producto, preparándose una solución con

254267

180



445

60% de sólidos del producto en espíritus B minerales. Se mezclaron 7 gr. de esta solución y 3 gr. de Malmac 243-3, revistiéndose con esta solución placas de estaño, vidrio y acero conforme a lo descrito en el ejemplo 1. Los revestimientos se secaron durante una hora, se cocieron a 200°C durante 30 minutos, y permanecieron durante otras 24 horas a la temperatura ambiente. Los resultados de las pruebas se muestran en el cuadro de la Tabla II.

EJEMPLO PARA REFERENCIA

450

Se preparó un revestimiento con resina alquida comercial, para establecer una comparación con los revestimientos de los ésteres de esta invención. Se mezclaron 100 gr. de Gliotal 1247 y 0.06 gr. de cobalto contenido en una solución al 6% de octoato de cobalto, revistiéndose las placas de vidrio, estaño y acero conforme el Ejemplo I. El gliptal es un compuesto de resina alquida que se utiliza en los revestimientos y aglutinantes; después de la deposición de los revestimientos, se secaron al aire durante una hora, se cocieron a 120°C durante 2 horas, permaneciendo después a la temperatura ambiente durante otras 24 horas. Los resultados de las pruebas de valuación se muestran en la Tabla II, que sigue en la página siguiente:

455

460

-18- 254267



NOTA. - Descrito suficientemente lo que antecede, sólo resta consignar que lo que se declara propio y nuevo del solicitante es lo contenido en las siguientes:

REIVINDICACIONES.

480

1 - Procedimiento de preparación de ésteres sintéticos, especialmente de resinas de hidrocarburos modificadas, caracterizado esencialmente por el hecho de ponerse en reacción un policiclopentadieno apoxidizado con un ácido graso.

485

2 - Procedimiento, según reivindicación 1ª caracterizado porque el policiclopentadieno está dotado de una funcionalidad epoxi de 2 á 4.

490

3 - Procedimiento, según reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el policiclopentadieno contiene esencialmente de 3 á 6 unidades de ciclopentadieno.

4 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque el ácido graso es un monómero o un polímero de un ácido graso, que contiene esencialmente de 2 á 24 átomos de carbono.

495

5 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque se utilizan esencialmente de 1 á 7 partes por peso de ácido graso, por cada parte de policiclopentadieno epoxilizado.

500

6 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado porque el ácido graso es un ácido oleico.

7 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado porque el ácido graso es un ácido esteárico.

505

8 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 7 caracterizado porque el ácido graso es un ácido de aceite de castor deshidratado.

9 - PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ESTERES SINTETI-

254267^{18D}



COS, ESPECIALMENTE DE RESINAS DE HIDROCARBONOS MODIFICADAS.

- - - - -

510

Todo según ha quedado descrito en la presente memoria, que consta de diez y nueve hojas fóliadas y mecanografiadas por una sóla cara, con un total de quinientas once líneas.

Madrid 18 diciembre 1959

p.a. *Chavanz*
[Signature]