

P.- 34.218



P1282 SP.

337055

337055 23 DIC. 1961

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V., entidad holandesa, establecida en 30, Carel van - Bylandtbaan, La Haya, por:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PRODUCTOS DE CONDENSACION - QUE SIRVEN DE AGLUTINANTES PARA PINTURAS".

---

Se preparan usualmente aglutinantes para pinturas, que se pueden diluir con agua, elaborando una resina que contiene grupos carboxilo libres, y neutralizando la resina completa o parcialmente, con un material alcalino tal como una base nitrogenada.

Por ejemplo, la Memoria descriptiva de la patente británica 962.974 expone un procedimiento en el que un éter poliglicidílico de un fenol polivalente (resina "Epikote"1001) es esterificado completamente con ácidos grasos de aceite de linaza, tratándose subsiguientemente el éster, a 240°C, con anhídrido maleico, para introducir grupos carboxilo libre; luego se



337055

solubiliza este producto en agua, por neutralización con amoníaco y adición de éter monobutílico del etilén-glicol, y se usa como aglutinante para pinturas.

5 El uso de agua como diluyente de pinturas, en vez de disolventes orgánicos, ofrece varias ventajas: es barata, no inflamable y no tóxica. Además, los componentes de la pintura de la solución o suspensión acuosa se pueden depositar sobre metales por deposición electrolítica, formando un revestimiento exento de poros, con espesor de capa relativamente  
10 pequeño, incluso en sitios a los que es difícil llegar con la pistola de pulverización o con la brocha.

Sin embargo, muchos de los aglutinantes que se pueden diluir con agua, preparados como se ha descrito antes, tienen algunas desventajas, tal como poca estabilidad del pH y una fluidez que no es muy satisfactoria. Por tener poca estabilidad del pH, el pH disminuye en el almacenamiento, y ello  
15 afecta desfavorablemente, por lo general, a la capacidad de dilución con agua y a la dispersabilidad de los pigmentos. Cuando la fluidez no es muy satisfactoria, el aspecto del revestimiento de pintura, una vez seco después de la pulverización, es a menudo irregular (piel de naranja o arrugas).

Se han hallado ahora nuevos aglutinantes que se pueden diluir con agua, que tienen una estabilidad del pH muy buena y una fluidez excelente, y que proporcionan revestimientos con muy buenas propiedades mecánicas y resistencia química.  
25

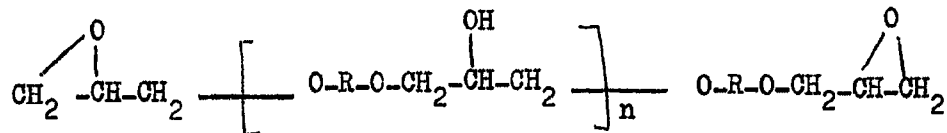
Según la invención, se preparan nuevos productos de condensación, que se pueden diluir con agua después de la neutralización, y que contienen grupos carboxilo libres, partiendo de fenoles polivalentes, ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos etilénicamente insaturados, o sus anhídridos,  
30

337055

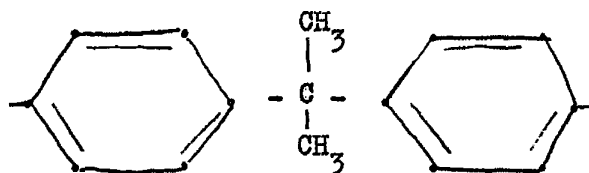


5 por un procedimiento que comprende: 1) hacer reaccionar un éter poliglicídico de un fenol polivalente con ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados en los que los grupos carboxilo están unidos a átomos de carbono terciario y/o cuaternario, en cantidad de 0,5 a 1 equivalente ácido del ácido monocarboxílico por equivalente epoxídico; 2) esterificar el éster que contiene grupos hidroxilo, obtenido en la etapa 1, con ácidos grasos etilénicamente insaturados, en cantidad de, como máximo, 1 equivalente ácido de ácido graso por equivalente hidroxílico; y 3) 10 hacer reaccionar el poliéster resultante con al menos 4% en peso, basado en el poliéster, de un ácido policarboxílico etilénicamente insaturado, o anhídrido del mismo.

15 Como éter poliglicídico de un fenol polivalente se prefiere un éter poliglicídico de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano. Los poliésteres poliglicídicos de este tipo se pueden representar por la fórmula general:



20 donde R representa el grupo divalente:



25 y n tiene un valor medio de 0 a, por ejemplo, 12; durante la preparación se pueden hidratar algunos de los grupos glicídilo terminales, formando grupos  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ , por reacción con agua.

30 Se da preferencia a los poliésteres poliglicídicos

337055



de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano que tienen un peso molecular de 340 a 1000 y una equivalencia epoxídica de 170 a 600. - Se prefieren particularmente los éteres poliglicídicos de - 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano que tienen un peso molecular -  
5 de 700 a 1000 y un peso equivalente epoxídico de 400 a 600, - debido a su más favorable relación entre grupos epoxídicos y - grupos hidroxilo libres.

Como ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados - en los que el grupo carboxilo está unido a átomos de carbono -  
10 terciarios y/o cuaternarios, se pueden usar de forma muy adecuada aquellos ácidos monocarboxílicos que se obtienen por reacción de ácido fórmico, o de monóxido de carbono y agua, con olefinas, bajo influencia de catalizadores ácidos líquidos, tales - como ácido sulfúrico, bajo influencia de catalizadores ácidos -  
15 líquidos, tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico o compuestos complejos de ácido fosfórico, trifluoruro de boro, y agua. - Además, por el procedimiento de Reppe se pueden obtener ácidos - monocarboxílicos ramificados en la posición alfa. Se da preferencia a los ácidos monocarboxílicos ramificados que contienen -  
20 más de 8 átomos de carbono por molécula. Tienen particular valor los ácidos de mono-olefinas que tienen de 8 a 18 átomos de carbono por molécula. Se prefiere partir de mezclas de olefinas - obtenidas por craqueo de hidrocarburos parafínicos, por ejemplo - fracciones de petróleo. En estas mezclas puede haber presentes -  
25 olefinas acíclicas ramificadas y no ramificadas, así como cicloalifáticas. Como resultado de la acción del ácido fórmico, o del monóxido de carbono y agua, se obtiene a partir de la mezcla anterior una mezcla de ácidos monocarboxílicos acíclicos saturados y cicloalifáticos.

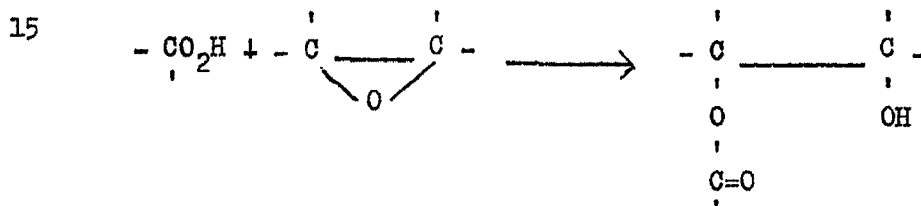
30 Para mayor brevedad, los ácidos monocarboxílicos ali-

337055



fáticos saturados en los que los grupos carboxilo están unidos a átomos de carbono terciarios y/o cuaternarios se denominan - también en esta memoria descriptiva como ácidos monocarboxí - licos ramificados.

5 Los ácidos monocarboxílicos ramificados son con -  
vertidos con los éteres poliglicídíflicos, en cantidades de 0,5  
a 1 equivalente de ácido por equivalente epoxídico. Se prefie -  
re una cantidad de 0,8 a 1 equivalente de ácido, de los áci -  
dos monocarboxílicos ramificados, por equivalente epoxídico -  
10 del poliepóxido. La reacción se efectúa a temperatura elevada,  
por ejemplo a temperaturas de 150 a 250°C. Los ácidos monocar -  
boxílicos ramificados reaccionan entonces principalmente con -  
los grupos epoxídicos del poliepóxido mediante una reacción -  
de adición que se puede representar por la fórmula general:

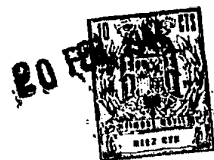


20 También puede tener lugar la reacción de los áci -  
dos monocarboxílicos ramificados con grupos hidroxilo del po -  
liepóxido o de los anteriores productos primarios de reacción,  
pero generalmente tiene escasa importancia debido a la mayor -  
reactividad de los grupos epoxídicos y a las relaciones elegi -  
das.

25 La reacción se puede considerar terminada cuando -  
ya no disminuye más el índice de ácido. Para evitar reacciones  
inesperadamente violentas, preferiblemente se enfría el éster  
antes de añadir el ácido graso etilénicamente insaturado.

30 Los ácidos grasos etilénicamente insaturados se -

337055



añaden en cantidades de como máximo 1 equivalente de ácido por -  
equivalente de hidróxilo. El número de equivalentes de hidroxilo  
en la mezcla de reacción se halla restando el número de equiva -  
lentes de ácido de los ácidos monocarboxílicos ramificados, del  
5 número de equivalentes potenciales de hidroxilo de la cantidad  
de poliéter poliglicidílico usado. El número de equivalentes po-  
tenciales de hidroxilo del poliéter poliglicidílico se calcula -  
dividiendo el peso real por el índice de esterificación; en re -  
lación con ésto, los grupos hidroxilo potenciales son los grupos  
10 hidroxilo presentes más los grupos epoxídicos, contándose cada -  
grupo epoxídico como dos grupos hidroxilo.

Se dá preferencia a los ácidos grasos etilénicamente-  
insaturados que contienen más de un grupo etilénico por molécula.  
15 Son ejemplos los ácidos grasos de aceites secantes, tales como -  
aceite de linaza, aceite tung, aceite de soja, aceite de pescado,  
aceite de semilla de algodón, aceite de oiticica, aceite de pe -  
rilla, aceite de semilla de girasol, y ácidos grasos más deshi -  
dratados, de aceite de ricino y de ácidos grasos de aceite tall.

20 Tanto la conversión de los poliéteres poliglicidíli -  
cos con ácidos monocarboxílicos ramificados, como la esterifica -  
ción con ácidos grasos, se pueden efectuar en presencia de cata -  
lizadores tales como carbonato sódico, óxido cálcico, óxido de -  
cinc, óxido estannoso, naftenato cálcico, naftenato de cinc, -  
25 octoato estannoso y trifenilfosfina, o mezclas de éellos.

La esterificación se efectúa a temperatura elevada, -  
preferiblemente a temperaturas de 200 a 260°C. Durante la esterifi -  
cación se forma agua, por reacción de los grupos carboxilo del -  
ácido graso con grupos hidroxilo del éster hidroxílico. Esta agua  
30 se separa por evaporación, por ejemplo por destilación azeotrópi-

337055



ca con un pequeño tanto por ciento en peso de xileno, por -  
ejemplo 3% en peso, basado en el peso total de los reaccionan-  
tes, separándose el agua del xileno en un purgador de agua, -  
después de enfriar. La reacción de esterificación ha terminado  
5 cuando la disminución del índice de ácido de la mezcla se hace  
despreciable; ésto sucede generalmente al cabo de 6 a 8 horas,  
a temperaturas de reacción de 240 a 260°C. Cuando los períodos  
de calentamiento son más largos, la viscosidad se eleva a me -  
nudo en magnitud indeseada, sin más disminución del índice de -  
10 ácido.

Preferiblemente se enfría el poliéster antes de la  
adición del ácido carboxílico insaturado, o anhídrido carboxí -  
lico, por ejemplo a de 100 a 140°C.

Como ácido policarboxílico etilénicamente insatu -  
15 rado se puede usar un ácido divalente, tal como ácido fumárico;  
se da preferencia al ácido maleico, que se añade en forma del -  
anhídrido. El ácido policarboxílico etilénicamente insaturado,  
o su anhídrido, reacciona con el poliéter totalmente esterifi -  
cado, principalmente por reacciones de adición con el radical -  
20 hidrocarbonado de los grupos ácido graso insaturado. La tempe -  
ratura de reacción es preferiblemente mayor que 175°C, por ejem -  
plo de 210 a 250°C. Con temperaturas de reacción mayores, tal -  
como de 230 a 250°C, la viscosidad puede elevarse considerable -  
mente cuando se usan cantidades grandes de anhídrido maleico, -  
25 mientras que los tiempos de reacción largos pueden provocar una -  
gelificación. El mantenimiento de temperaturas de reacción ba -  
jas, tal como de 200 a 210°C, es favorable para obtener pro -  
ductos de baja viscosidad. En general, el tiempo de reacción es  
30 de 20 min a más de 1 hora. Es aconsejable controlar el transcur -  
so de la reacción midiendo la viscosidad. La cantidad de ácido -

337055



policarboxílico insaturado, o su anhídrido, es mayor que 4% en peso, basado en el peso del poliéster. El anhídrido maleico se usa preferiblemente en cantidades de 4 a 10% en peso.

5 El intervalo de reacciones del poliéster poliglicídico con ácido monocarboxílico ramificado, con ácido graso insaturado y con ácido policarboxílico insaturado se efectúa preferiblemente en atmósfera inerte exenta de oxígeno, por ejemplo introduciendo nitrógeno a través o sobre la mezcla de reacción.

10 El producto de reacción, que contiene grupos carboxilo libre, se enfría y se puede neutralizar inmediatamente, o almacenar y transportar como tal. Como agente de neutralización se prefiere una base nitrogenada, tal como amoníaco o una amina alifática o cicloalifática, primaria, secundaria o terciaria, por ejemplo trietilamina, beta-dimetilaminoetanol, monoetanolamina, 15 dietanolamina, trietanolamina, monoisopropanolamina, di-isopropanolamina, ciclohexilamina, morfolina, piperidina y piperazina. La cantidad de agente de neutralización se elige de tal forma que se neutralice al menos el 50% de los grupos carboxilo. El pH del aglutinante neutralizado depende del grado de neutralización. Si 20 se neutralizan todos los grupos carboxilo, el pH es mayor que cuando solo se neutraliza el 70% o 50% de los grupos carboxilo. La neutralización total dá usualmente productos que se disuelven en agua completamente, sin turbidez alguna; en el caso de la neutralización parcial, las soluciones en agua son frecuentemente 25 algo turbias. El ajuste hasta un cierto pH, mediante neutralización parcial, puede ser deseado en relación con la dispersión apropiada de pigmentos.

30 Se añade preferiblemente un disolvente liotrópico, tal como un éter monoalcohílico de etilén-glicol, por ejemplo éter

337055



monobutílico del etilénglicol, para promover la solubilidad -  
en agua con transparencia. Tales disolventes liotrópicos se -  
usan preferiblemente en cantidades de hasta 50% en peso, ba -  
sado en el peso del producto de condensación que contiene -  
5 carboxilo. En vista de las más bien grandes viscosidades de -  
los productos de condensación, es aconsejable añadir una por-  
ción del disolvente, por ejemplo 10 partes en peso de disol -  
vente liotrópico por 100 partes en peso de producto de conden-  
sación, durante el enfriamiento del producto de reacción; otra  
10 cantidad después de enfriar; y añadir luego el agente de neu-  
tralización.

Los productos total o parcialmente neutralizados -  
se pueden almacenar, si se desea diluídos con agua, durante lar-  
go tiempo, sin disminución sustancial del pH y sin que tenga -  
15 lugar precipitación o separación de fases.

Las soluciones de los productos total o parcial -  
mente neutralizados se pueden tratar con muchos pigmentos, for-  
mando pinturas de la forma usual, por ejemplo mezclando en un  
molino de bolas, en molino de rodillos para pinturas, etc. -  
20 Luego se pueden añadir secantes en cantidades usuales. Como-  
secantes se usan preferiblemente naftenatos y octoatos de co-  
balto, por ejemplo en cantidades de hasta 0,04% en peso de Co,  
basado en el peso del aglutinante. También se pueden usar otros  
naftenatos y octoatos, tal como los de cinc, calcio, manganeso  
25 y plomo. Si se desea, también se pueden añadir otros aglutinan-  
tes que se pueden diluir con agua, tal como resinas de urea -  
formaldehído y resinas de melamina formaldehído.

Las pinturas y barnices que contienen los presen-  
tes aglutinantes se pueden aplicar a los artículos de la forma  
30

337055



usual, por ejemplo a pincel, con rodillo o por pulverización. También se pueden depositar sobre metales, por electrodeposición desde una solución o dispersión, sirviendo como ánodo el metal a revestir. El revestimiento aplicado se endurece en -  
5 corto tiempo, preferiblemente por secado acelerado a una temperatura elevada, tal como de 100 a 150°C.

La invención se ilustra mediante algunos ejemplos.

Los ácidos monocarboxílicos ramificados se obtienen haciendo reaccionar olefinas que contienen de 8 a 10 átomos -  
10 de carbono por molécula, con monóxido de carbono y agua, en presencia de un catalizador consistente en ácido fosfórico, trifluoruro de boro y agua; contienen de 9 a 11 átomos de carbono - por molécula, y los grupos carboxilo están unidos a átomos de - carbono terciarios y/o cuaternarios.

15 La penetración de Erichsen se determinó comprimiendo lentamente una bola metálica en el dorso de un panel de ensayo de acero, en el que se había aplicado un revestimiento de pintura, y que estaba soportado alrededor del punto de contacto - por un anillo, y determinando cuántos mm se podía introducir -  
20 esta bola en el panel, hasta que se agrietaba el revestimiento de pintura.

En la evaluación de la resistencia a productos químicos (pulverización o niebla salina, humedad, agua destilada, NaOH), la clasificación 0 indica la total destrucción del re -  
25 vestimiento, y la clasificación 10 indica que no hubo ningún daño.

La resistencia a la pulverización salina y humedad - se determinó según la especificación British Defence, DEF 1053.

337055

Ejemplo 1



Preparación de un producto de condensación que contiene grupos carboxilo libres, y de un aglutinante que se puede diluir con agua.

Se usaron las siguientes materias primas:

- Poliéter poliglicídico de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, con 0,212 equivalentes epoxídicos/100 g y 0,685 equivalentes de esterificación/100 g ..... 1.300 g.
- Acidos monocarboxílicos ramificados (2,45 equivalentes de ácido) ..... 450 g.
- Acidos grasos de aceite de linaza (6,455 equivalentes de ácido) ..... 1.804 g.
- Anhidrido maleico ..... 188,5 g.

En un matraz de cuatro bocas, provisto de agitador, termómetro, tubo de entrada de gas, condensador de reflujo con colector de agua, y camisa de calentamiento, se calentaron las anteriores cantidades de poliéter poliglicídico y ácidos monocarboxílicos ramificados, a 225°C. durante 6 horas, con agitación, haciéndose pasar nitrógeno. El índice de ácido fué de 7,3 mg KOH/g. Después de enfriar a 100°C, se añadió el ácido graso de aceite de linaza. La mezcla se mantuvo a 240°C. hasta que ya no hubo más disminución del índice de ácido. Esto sucedió al cabo de 8 horas; el índice de ácido fué de 33 mg KOH/g, y durante este tiempo se recogieron 95 g. de agua formados durante la esterificación.

Después de enfriar a 120°C. se añadió el anhidrido maleico; la mezcla se calentó a 230°C, y se mantuvo a esta temperatura durante 45 min; el índice de ácido fué entonces igual a 58 mg KOH/g, y la viscosidad fué de 122 poises, medida a 50°C.

La resina se enfrió a 200°C, y después de añadir 10 partes en peso de éter monobutílico de etilénglicol por 100 g. de



# 337055

resina, se enfrió más, hasta la temperatura ambiente. Una cantidad de 55 g. de esta solución se diluyó con 13,8 g. de éter monobutílico de etilenglicol, y se neutralizó con 5,23-g. (igual a la cantidad teórica) de trietilamina.

5 La solución de resina neutralizada se pudo diluir con agua desmineralizada, en cualquier relación, sin que tuviera lugar ninguna precipitación o separación de fases. Después de diluir con agua hasta un contenido de materia sólida igual al 30%, y de almacenar a 25 y 40° C, el pH fué como sigue:

10

	<u>Al principio</u>	<u>1 mes</u>	<u>6 meses</u>
25°C.	9,8	9,8	9,4
40°C.	9,8	9,7	8,5

15

## Ejemplo 2

A. Aplicación del aglutinante según el Ejemplo 1 en una imprimación, y comparación de los resultados con otras imprimaciones.

20

Una mezcla de los siguientes componentes se molió en un molino de bolas durante 24 horas:

25

- 100 g. de óxido de hierro rojo sintético.
- 71 g. de blanco fijo (pigmento de sulfato bórico)
- 15 g. de silicocromato de plomo.
- 4 g. de tierra de diatomeas.
- 10 g. de microtalco.

30

332,4 g. de una solución neutralizada de resina, según el Ejemplo 1, diluida con agua hasta un contenido de materia sólida igual al 25% en peso, y naftenato de cobalto y cinc, en cantidad correspondiente a 0,02% de Co y 0,06% de Zn, basado en el peso de la materia sólida de la solución de resina.

337055



5 La imprimación se llevó hasta la viscosidad de pulverización con agua desmineralizada (vaso Ford nº. 4, tiempo de descarga igual a 24 seg), se pulverizó sobre delgados paneles de acero desengrasados, y luego se trató en horno durante 30 min. a 135°C.

10 B). A título de comparación, unos paneles de acero se trataron con una imprimación correspondiente, que contenía como aglutinante "éster D-4". El éster D-4 se preparó según instrucciones normalizadas esterificando 60 partes en peso de "Epikote"  
15 1004 (poliéster poliglicídico de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, que tiene un peso equivalente epoxídico de 900 a 1000 y un peso molecular medio igual a 1400), con 40 partes en peso de ácidos grasos de aceite de ricino deshidratado, calentando a 240°C durante de 3 a 5 horas, separándose continuamente el agua formada, por destilación azeotrópica con  
20 xileno. El éster D-4 no se puede diluir con agua; se usó xileno como diluyente.

Los revestimientos de pintura se examinaron, tanto como tales como después de aplicar un revestimiento de acabado con pigmento blanco, es decir, un esmalte de horno consistente en 70 partes en peso de una resina alquídica de anhídrido ftálico, glicerina y ésteres glicídicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados, donde los grupos carboxilo estaban unidos a átomos de carbono terciarios y cuaternarios;  
25 30 partes en peso de resina de melamina formaldehído; y 90 partes en peso de blanco de titanio; y se trató en horno durante 40 min. a 150°C.

Los resultados se resumen en la Tabla I.

30

337055



Tabla I.

	Imprimación basada en aglutinante soluble en agua.		Imprimación basada en éster D-4	
	Sin revestimiento de acabado	Con revestimiento de acabado.	Sin revestimiento de acabado	Con revestimiento de acabado.
Espesor del revestimiento	30 $\mu$	62 $\mu$	30 $\mu$	70 $\mu$
Penetración de Erichsen.	8,0 mm	4,4 mm	8,0 mm	5,8 mm
Resistencia al impacto inverso de Erichsen.	4½ mm.		4,0 mm	
Pulverización salina (DEF 1053):				
Estado de la pintura (500 horas).	8		6	
Estado del substrato. (500 horas).	9		8	
Estado de la pintura. (1000 horas).		7		5
Estado del substrato. (1000 horas)		9		7
Resistencia a la humedad (DEF 1053). (1000 horas).	9	7	9½	5
Agua destilada (1000 horas)	10	10	9	9
Resistencia a NaOH (5% en peso; 1 día; 25°C).	3		3	

337055<sub>20</sub>

Ejemplo 3

Preparación de aglutinantes que se pueden diluir con agua.

Materias primas:

5	Poliéster pólíglicídílico como el del Ejemplo 1 (3,125 equivalentes epoxídicos)	1.450 g.
	Ácidos monocarboxílicos ramificados (3,125 - equivalentes de ácido)	572 g.
	Ácidos grasos de aceite de linaza (6,875 equi - valentes de ácido).	1.925 g.
10	Como catalizador se usaron 0,290 g. de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 0,218 g. de $\text{SnO}$ .	

En el mismo equipo usado en el Ejemplo 1, se hicieron reaccionar las anteriores cantidades de éter políglicídílico y -  
ácidos monocarboxílicos ramificados, después de añadir el cata -  
lizador. La temperatura fué de 240°C; al cabo de 220 min, el ín -  
dice de ácido fué 4 mg KOH/g. El ácido graso de aceite de linaza  
se añadió después de haberse enfriado la mezcla de reacción a -  
120°C; la temperatura se elevó a 240°C, y se mantuvo a ese nivel.  
Al cabo de 6,5 horas el índice de ácido fué 22,9 mg KOH/g.

Se añadió una cantidad de 52,1 g de anhídrido maleico -  
a 800 g. de este poliéster, a una temperatura de 120°C. La mezcla  
se mantuvo a 230°C. durante 45 min; la viscosidad fué entonces -  
igual a 664 poises, medida a 50°C, y el índice de ácido fué de -  
70 mg KOH/g.

Después de haberse diluido la mezcla con éter monobutí -  
lico del etilénglicol, de la misma forma que en el Ejemplo 1, se  
añadieron las siguientes sustancias a porciones de la resina:

a). trietilamina en cantidad suficiente para neutrali -  
zar el 50% de los grupos carboxilo;

b). trietilamina en cantidad suficiente para neutra -  
lizar completamente los grupos carboxilo;

337055



c) di-isopropanolamina en cantidad suficiente para neutralizar el 50% de los grupos carboxilo; y

d) di-isopropanolamina en cantidad suficiente para neutralizar completamente los grupos carboxilo.

5 Se pudo diluir las soluciones b) y d) con agua, en cualquier relación, sin turbidez ni precipitación.

Las soluciones a) y c), diluidas con agua hasta un contenido de materia sólida igual al 10% en peso, fueron algo turbias; sin embargo, después de haber sido almacenadas durante  
10 6 meses a 23°C, las soluciones no mostraron trazas de separación de fases.

La solución c), diluida con agua hasta 10% en peso de materia sólida, se usó para precipitar una capa de resina, electroforéticamente, desde la solución a un panel metálico.  
15 Usando una diferencia de voltaje constante de 80 voltios, y una distancia entre electrodos de 15 cm, se depositó en 2 min una película de resina de 20 micras; después de tratar en horno durante 30 min. a 150°C, esta película fué homogénea, resistente, y tenía buena adherencia.

20

#### Ejemplo 4

Usando las mismas cantidades de materiales de base que en el Ejemplo 3, pero con un catalizador consistente en 3,7 g de trifenilfosfina más 0,78 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , la conversión del  
25 poliéster poliglicidílico y ácidos monocarboxílicos ramificados tuvo lugar a 170°C, en 60 min, siendo el índice de ácido del producto de reacción igual a 5,5 mg KOH/g. Después de añadir ácido graso de aceite de linaza, la temperatura se mantuvo a 240°C; al cabo de 6,5 horas, el índice de ácido fué 21,1  
30 mg. KOH/g; se recogieron 100 g de agua en el colector de agua.



Se añadieron a porciones de 800 g de este poliéster - las cantidades de anhídrido maleico que se indican en la - siguiente Tabla 2. Luego se mantuvo la mezcla a 210°C; al - cabo de los tiempos de reacción indicados en la Tabla 2, se determinó la viscosidad del producto de reacción. La reacción se detuvo cuando la viscosidad fué mayor que 100 poises a - 50°C.

Tabla 2

10	nº.	Cantidad de anhídrido maleico (g)	Viscosidad en poises, a 50°C. tras reacción a 210°C. durante:					Indice de ácido del producto final.
			0 min	15 min	30 min	50 min	73 min.	
	e	40,0	19	37	60	92	128	54,6
	f	52,1	18	44	88	182	-	70,0
	g	63,7	20	60	158	-	-	85,0
15	h	76,5	18	74	114	-	-	100,0
				(20 min.)				

Los productos de reacción se diluyeron con éter monobutílico del etilén-glicol, como se ha descrito en el Ejemplo 1, y se neutralizaron con di-isopropanolamina; los productos - neutralizados f, g y h fueron completamente solubles en agua - en todas relaciones; el producto neutralizado a fué emulsifi - cable en agua.

Unas soluciones al 10% en peso, en agua, de produc - tos de reacción total y parcialmente neutralizados, f, g y h, - tenían las siguientes propiedades:



337055

Grado de neutralización	0,5 eq.			1,0 eq.			0,5 eq.			1,0 eq.		
	Trietilamina.			Trietilamina.			di-isopropanolamina			di-isopropanolamina		
Propiedad	pH	R	A	pH	R	A	pH	R	A	pH	R	A
Nº. f.	8,0	770	I	10,1	590	M-I	8,0	940	M-I	9,0	860	T
Nº. g.	8,0	610	M	10,4	450	T	7,9	790	M	9,1	740	T
Nº. h.	8,0	460	M	10,5	360	T	7,8	620	M-I	9,0	600	T

eq. es 1 equivalente-gramo de amina por equivalente gramo de ácido.

R es la resistencia específica, en  $\Omega$ cm.

A es el aspecto de la solución: I = turbidez importante  
M = turbidez moderada.  
T = transparente.

Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 22 de Febrero de 1.966, bajo el número 66-02242, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1). Procedimiento para preparar productos de condensación que sirven de aglutinantes para pinturas y que se pueden diluir con agua después de la neutraliza-

337055



ción, y que contienen grupos carboxilo libres, que comprende: 1) hacer reaccionar un poliéter poliglicídlico de un fenol polivalente, con ácidos monocarboxílicos - alifáticos saturados en los que los grupos carboxilo están unidos a átomos de carbono terciarios y/o cuaternarios, en cantidad de 0,5 a 1 equivalente de ácido del ácido monocarboxílico por equivalente epoxídico; 2) esterificar el éster que contiene grupos hidroxilo, obtenido en la etapa 1, con ácidos grasos etilénicamente - insaturados, en cantidad de como máximo 1 equivalente de ácido del ácido graso por equivalente hidroxílico; y 3) hacer reaccionar el poliéster resultante con al menos 4% en peso, basado en el poliéster, de un ácido policarboxílico etilénicamente insaturado, o de un anhídrido del mismo.

2). Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el poliéter glicídlico es un poliéter poliglicídlico de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano.

3). Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el poliéter glicídlico es un poliéter poliglicídlico de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, que tiene un peso molecular de 340 a 1000, y un peso equivalente epoxídico de 170 a 600.

4). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados, en los que los grupos carboxilo están unidos a átomos de carbono terciarios y/o cuaternarios, se han obtenido por reacción de olefinas con ácido fórmico, o con monóxido de carbono y agua.

337055



5). Procedimiento según la reivindicación 4, en el que dichos ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados se han formado bajo la influencia de ácidos inorgánicos líquidos, como catalizadores.

5           6). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dichos ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados contienen más de 8 átomos de carbono por molécula.

10           7). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que se usa un ácido graso etilénicamente insaturado que contiene más de 1 grupo etilénico por molécula.

15           8). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que las reacciones se efectúan en presencia de un catalizador.

          9). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se usa ácido maleico o anhídrido maleico, como ácido policarboxílico etilénicamente insaturado.

20           10). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la reacción con el ácido policarboxílico etilénicamente insaturado, o anhídrido del mismo, se efectúa a una temperatura mayor de 175°C.

25           11). Procedimiento para preparar un aglutinante que se puede diluir con agua, en el que se neutraliza al menos el 50% del número de grupos carboxilo libres de un producto de condensación según la reivindicación 11.

30           12). Procedimiento según la reivindicación 11, en el que la neutralización se efectúa con una base nitrogenada.



337.055

13). Procedimiento según la reivindicación 12, en el que la neutralización se efectúa con una amina - primaria, secundaria o terciaria, alifática o cicloalifática.

5                    14). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 y 11 a 13, en el que se añade una - sustancia liotrópicamente activa, al producto de condensación preparado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, o al aglutinante parcial o totalmente neutralizado, según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14.

10                    15). Procedimiento según la reivindicación 14, - en el que la sustancia liotrópicamente activa usada es - el éter monobutílico del etilén-glicol.

15                    16). Procedimiento para preparar pinturas y barnices, en el que se incorpora un aglutinante preparado - según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14.

17). Procedimiento para preparar productos de - condensación que sirven de aglutinantes para pinturas.

20                    Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinte hojas y la - presente, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,            23 de            1967

P.A.

25