

337057

P.- 34.277

P 1175 Sp.



337057

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

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

formulada el 20 de Febrero de 1.967, con el núm. 337.057

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
Bylandtlaan, La Haya, Holanda, por:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR RESINAS DE ESTER, POR ESTERIFI-
CACION DE POLIETERES GLICIDILICOS CON ACIDOS GRASOS"

Las resinas de éster preparadas por esterifi-
cación de productos de condensación de epíclorhidrina y
fenoles polivalentes con ácidos grasos son productos cono-
cidos, que se usan en gran escala como aglutinantes en
pinturas y barnices. La resinas de éster de este tipo son

5
23.2.67.

337057



solubles en hidrocarburos tales como xileno, y después de la aplicación de la composición de revestimiento a la superficie a proteger proporcionan un revestimiento duro, flexible y fuertemente adhesivo, que es insoluble en disolventes, debido a la reticulación de la resina de éster bajo la influencia de oxígeno del aire, o a reticulación con otras resinas. La esterificación se efectúa usualmente por calentamiento de los poliéteres glicidílicos con ácidos grasos a de 200 a 260°C, con eliminación del agua formada en la reacción. Debido al largo tiempo de reacción y a la elevada temperatura de reacción, pueden tener lugar reacciones secundarias, como resultado de lo cual el color, viscosidad e índice de ácido de las resinas son a menudo mayores que los deseables. A veces se puede obtener un transcurso más uniforme de la reacción, por adición de pequeñas cantidades de sustancias alcalinas, tales como hidróxido sódico, carbonato sódico, óxido cálcico, óxido de cinc, óxido de plomo, hidróxido potásico y naftenato cálcico; en tales casos existe a menudo una nebulosidad en el producto final, al tiempo que el color y la viscosidad no son enteramente satisfactorios. Algunos de estos compuestos alcalinos tienen una actividad catalítica insuficiente, de forma que los tiempos de reacción siguen siendo largos; otros compuestos que sí tienen actividad catalítica atractiva tienen los inconvenientes de provocar un fuerte aumento de la viscosidad y una descoloración de la mezcla de reacción durante la esterificación, en particular hacia el final de la reacción.

Los catalizadores a usar en el procedimiento según la invención tienen una actividad catalítica muy

30
23.2.67.

337057

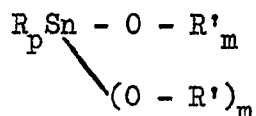


grande, de manera que la esterificación se puede acelerar considerablemente. Además, tienen la ventaja de que durante la esterificación no tiene lugar ninguna elevación indeseable de la viscosidad ni descoloración indeseable de la mezcla de reacción.

5

La invención se refiere a un procedimiento para preparar resinas de éster, por esterificación de polímeros glicídicos con ácidos grasos, en presencia de un catalizador, donde el catalizador es un compuesto de estaño en el que el átomo de estaño tiene dos valencias disponibles para reacciones iónicas, de fórmula:

10



15

donde R representa un grupo hidrocarbonado, p es un número que tiene el valor de 0 o 2, R' es hidrógeno o un grupo acilo, alcohilo o arilo, y m es un número que tiene el valor de 1 ó 0.

20

Los catalizadores preferidos son compuestos de la fórmula anterior donde p tiene el valor de 0, es decir, los compuestos estannosos tales como óxido estannoso, hidróxido estannoso o sales estannosas de ácidos débiles. Para los fines presentes se entiende que un ácido débil es un ácido, preferiblemente un ácido orgánico, incluyendo el ácido carbónico, que tiene en agua una constante de disociación igual como máximo a $1,5 \times 10^{-3}$. Estas sales estannosas pueden ser de forma muy adecuada sales derivadas de los mismos ácidos, saturados o insaturados, usados para la esterificación. Tales sales se pueden formar en

25

30

23.2.67.

337057



tannoso y/o hidróxido estannoso con los ácidos grasos usados para la esterificación.

5 Son ejemplos de sales estannosas de ácidos grasos adecuadas el estearato, palmitato, laurato y 2-etilhexoato estannosos (este último compuesto es conocido también como octoato estannoso). Sin embargo, el procedimiento según la invención no está restringido al uso de tales sales de ácido graso; también se pueden aplicar otras sales de ácidos orgánicos, tales como acetato, 10 butirato, fenolato y carbonato estannosos.

15 Un catalizador muy eficaz es el óxido estannoso. Por otra parte, el uso de sales estannosas de ácidos grasos, en particular de estearato, palmitato, laurato y 2-etilhexoato estannosos, tiene la ventaja de que son fácilmente solubles en los poliéteres glicídlicos, en las cantidades en que efectúan la actividad catalítica; ello hace posible mezclar de antemano sales estannosas de ácidos grasos, en cantidades catalíticamente activas, con las calidades de poliéter glicídlico destinadas a esterificación. 20

Otros catalizadores preferidos son compuestos en los que la p de la fórmula anterior tiene un valor igual a 2; R, el grupo hidrocarbonado, es preferiblemente un grupo alcoholo, pero puede ser también un grupo alqueno, cicloalcoholo, cicloalqueno, arilo o alcarilo; m es preferiblemente 1, y el grupo R' es preferiblemente un grupo acilo o un ácido mono- o dicarboxílico. Los catalizadores preferidos de este grupo son los dicarboxilatos de dialcohol-estaño, en particular aquellos cuyos grupos carboxilato se derivan de ácidos monocarboxílicos de 6 a 30

23.2.67.

337057



20 átomos de carbono en la molécula de ácido, o de ácidos dicarboxílicos de 4 a 8 átomos de carbono en la molécula de ácido. Son ejemplos de compuestos muy eficaces el dilaurato de dibutil-estaño, dipalmitato de dihexil-estaño, diestearato de dietil-estaño, di-2-etilhexoato de dilauril-estaño, dioctoato de dibutil-estaño, diadipato de dipropil-estaño, disuccinato de dioctil-estaño, dimaleinato de dibutil-estaño, diftalato de dibutil-estaño y ditereftalato de dioctil-estaño. En relación con ésto, se debe añadir que los compuestos de estaño con grupos carboxilato, que se han derivado de ácidos dicarboxílicos, pueden contener grupos que están unidos a un átomo de estaño con solamente uno de los grupos carboniloxi o con ambos grupos carboniloxi; además, en este último caso, los dos grupos carboniloxi pueden estar unidos a uno y al mismo átomo de estaño, o a átomos de estaño diferentes, de manera que los catalizadores pueden tener una estructura oligómera que, en consecuencia, contiene más de un átomo de estaño y más de dos grupos carboxilato en la molécula.

El término "esterificación de ácidos grasos" se usa aquí para indicar la reacción directa de grupos epoxi y/o grupos hidroxilo de los poliéteres glicidílicos con los grupos carboxilo de los ácidos grasos. Por tanto, se excluyen las reacciones en que se forman grupos epoxídicos esterificados por re-esterificación de ácidos grasos, por ejemplo aceites grasos, con poliéteres glicidílicos.

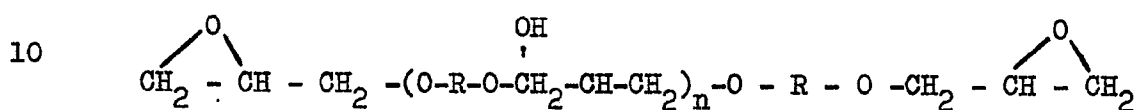
Las resinas epoxídicas discutidas en esta memoria descriptiva son compuestos que se pueden obtener haciendo reaccionar compuestos hidroxílicos divalentes o po

30
23.2.67.



337057

livalentes con compuestos de epoxihalógeno. Preferiblemen
 te se usan poliéteres glicidílicos que se han preparado
 por condensación de epiclorhidrina con fenoles divalentes,
 por ejemplo en presencia de álcalis tales como hidróxido
 5 sódico o hidróxido potásico. Son resinas muy adecuadas de
 poliéter glicidílico aquellas que se pueden preparar del
 2,2-di-(4-hidroxifenil)-propano. Los productos de reacción
 formados se pueden representar por la fórmula:



donde R representa el radical divalente difenilpropano, y
n es 0 o un entero, o bien, si los poliéteres glicidílicos
 son mezclas de diversos componentes, puede ser un número
 15 fraccionario. Un cierto número de las cadenas presentes
 puede contener grupos fenol como grupos terminales, al
 tiempo que parte de los grupos glicidílicos terminales pue
 den también estar presentes en forma hidratada. El número
 de grupos reactivos de los poliéteres glicidílicos, para
 20 esterificación, puede ser representado por el concepto de
 "funcionalidad hidroxílica", del que se entiende que es
 el número de grupos hidroxilo presentes por molécula, más
 dos veces el número de grupos epoxídicos.

25 El peso molecular, y por tanto también el va-
 lor de n, idéntico al número de grupos hidroxilo por molé-
 cula, dependen de la relación entre epiclorhidrina y 2,2-
 di-(4-hidroxifenil)-propano usada para preparar los pro-
 ductos. En particular, los poliéteres glicidílicos en que
 el valor medio de n es al menos igual a 3 han resultado
 ser materiales de base muy adecuados para las composicio-
 30
 23.2.67.

337057



nes aglutinantes a prepararsegún la invención. Los ácidos grasos usados para esterificación según la invención son preferiblemente ácidos monocarboxílicos saturados o etilénicamente insaturados que contienen de 6 a 30 átomos de carbono por molécula, o ácidos dicarboxílicos que se pueden obtener por dimerización de tales ácidos monocarboxílicos insaturados. Son ácidos muy adecuados los ácidos grasos derivados de aceites secantes o semisecantes, por ejemplo aceite de linaza, aceite de madera de China, aceite de soja, aceite de nuez de coco, aceite de semilla de cáñamo, aceite de semilla de algodón, aceite de colza, aceite kapok, aceite de perilla, aceite de oiticica, aceite de ricino deshidratado, aceite de pescado, y aceite de linaza soplado o aceite de linaza espesado por calentamiento. Los ácidos grasos derivados de estos aceites, así como como el aceite tall (mezcla de ácidos grasos y ácidos de resina), o los ácidos grasos del aceite tall, se pueden usar muy bien para preparar composiciones aglutinantes para productos finales que tienen la propiedad de secarse al aire. Lo mismo es válido para los ácidos grasos dimerizados adecuados, por ejemplo ácidos grasos dimerizados de aceite de linaza o de aceite de soja.

Los ácidos grasos saturados, tales como ácido láurico, ácido cáprico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido 2-etilhexanoico, y también los ácidos alifáticos en los que los grupos carboxílicos están unidos a átomos de carbono terciarios y/o cuaternarios, se pueden usar, por ejemplo, si las composiciones aglutinantes se destinan a productos finales que se pueden curar por reacción con resinas de fenol-formaldehído, resinas de amino-for-

30
23.2.67.

337057



maldehído, resinas alquídicas o poliisocianatos.

Si se desea, además de los catalizadores usados según la invención, también se pueden incorporar en la mezcla de reacción compuestos de reacción alcalina, tales como carbonato sódico, hidróxido sódico o hidróxido potásico.

La reacción de esterificación se efectuará, por lo general, bajo las condiciones usuales para este tipo de reacción, con o sin uso de disolventes tales como tolueno o xileno. Las temperaturas de reacción adecuadas están comprendidas entre 150 y 300°C, preferiblemente entre 200 y 265°C. La descarga del agua liberada durante la reacción, de la mezcla de reacción, se puede facilitar agitando eficazmente la mezcla, si es necesario soplando a través de ella un gas inerte, tal como nitrógeno o dióxido de carbono. También se puede eliminar el agua formada por destilación azeotrópica con una pequeña cantidad de un disolvente adecuado, por ejemplo xileno.

Las relaciones entre ácidos grasos y poliéteres glicídicos, en la mezcla de reacción, y el tiempo en que se efectúa la esterificación, pueden variar entre amplios límites, según que se busquen productos de reacción con muchos o pocos grupos reactivos esterificados ("longitud de aceite" larga o corta). Se puede decir, en general, que se obtienen composiciones adecuadas cuando se esterifica de 15 a 95% de la funcionalidad hidroxílica de las resinas de poliéter glicídico.

Por lo general, los catalizadores según la invención se usan en concentraciones de 0,001 a 1% en peso, calculado sobre el peso del poliéter glicídico; pre
23.2.67.

337057



feriblemente, la cantidad de catalizador es de 0,005 a 0,05% en peso.

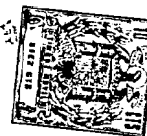
5 Los productos de reacción esterificados obtenidos según la invención se pueden usar para preparar pinturas, lacas o barnices, a los que se pueden añadir componentes tales como pigmentos, diluyentes, secantes, resinas de fenol-formaldehído o resinas de amino-formaldehído. Además, antes de hacer las composiciones de pintura, las resinas de éster se pueden modificar por reacción con ácidos di- o policarboxílicos, y, si es necesario, con alcoholes di- o polivalentes, o por reacción con estireno o viniltolueno.

15 La invención se ilustra mediante algunos ejemplos. Las resinas de poliéter glicidílico usadas en los ejemplos 1 y 2 fueron productos de condensación de epíclorhidrina y 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano con las siguientes propiedades:

	<u>Resina I</u>	<u>Resina II</u>
Peso equivalente epoxídico	950	1850
20 Peso molecular	1400	2900
Valor medio de n	3,7	8,8
Punto de ablandamiento según Durran	99	128

25 Estos experimentos se efectuaron mientras se introducía nitrógeno, al tiempo que el agua formada en la reacción se eliminaba de la mezcla de reacción por destilación aceptrópica con xileno.

337057



Ejemplo 1

Experimento 1; receta de esterificación:

Resina epoxídica: resina I, 150 g
Acido graso: ácido graso de aceite de ricino des
5 hidratado, 100 g
Disolvente: xileno, 9 g
Temperatura: 240°C
Tiempo de reacción: como máximo 5 horas (incluyendo un
período de calentamiento de 1 hora)
Catalizador: SnO, 15 mg

10 Durante la reacción se tomaron muestras en los
momentos indicados en la Tabla 1, para determinar el índi
ce de ácido y la viscosidad de la mezcla de reacción. El
índice de ácido se determinó en mg KOH/g, y la viscosidad
se expresó en centistokes, medida en una solución al 60%
15 en peso, en xileno, a 25°C.

Experimento 2; receta de esterificación idéntica a la del experimento 1, con la excepción de que el óxido estannoso fue reemplazado por octoato estannoso (45 mg), como catalizador.

20 Los experimentos 3 a 5 son experimentos comparativos en los que se usó la receta de esterificación del experimento 1, con la excepción de que en los experimentos 3 y 4 el óxido estannoso fue reemplazado por ZnO (15 mg) y NaOH (50 mg), respectivamente, como catalizadores, y en el experimento 5 no se usó catalizador.

23.2.67.

337057

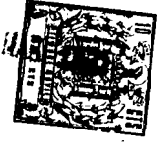


TABLA I

índice de ácido viscosidad		tiempo, horas										
		1	1,5	2	2,5	3	4	5				
exp.	cat.											
1	SnO	10	6,0 1375	3,5 1425	1,7 1525	0,05 1600	- 1775	- 2075				
2	(C ₇ H ₁₅ COO) ₂ Sn	10	6,0 1380	3,5 1430	1,7 1535	0,05 1620	- 1825	- 2100				
3*)	ZnO	11,0	7,4 1600	4,5 1625	3,0 1675	2,0 1800	0,05 2150	0,02 2875				
4*)	NaOH	12,0	8,5 1050	6,0 1100	4,6 1200	3,1 1200	1,5 1200	0,02 1200				
5*)	ninguno	12,0	8,5 1375	6,0 1450	4,5 1625	3,5 1750	1,8 2000	0,02 2250				

* Para comparación; no se hizo según la invención.

337057



La Tabla 1 muestra que los compuestos estannos proporcionan una disminución muy rápida del índice de ácido, mientras que el aumento de viscosidad de la mezcla de reacción sigue siendo aceptable.

5 Se halló que el ZnO usado para comparación fue capaz de efectuar una aceleración atractiva de la reacción de esterificación, pero provocó un aumento muy rápido de la viscosidad de la mezcla de reacción. El NaOH apenas tiene efecto en la disminución del índice de ácido.

10

Ejemplo 2

Experimento 6; receta de esterificación:

Resina epoxídica:	resina I, 150 g
Acido graso:	ácido láurico, 70,1 g
15 Disolvente:	xileno, 9 g
Temperatura	240°C
Tiempo de reacción:	máx. 3 horas (incluyendo 1 hora de calentamiento)
Catalizador:	SnO, 15 mg

20

Experimento 7; para comparación; según la receta del experimento 6, pero prescindiendo del catalizador.

Experimento 8; receta de esterificación:

Resina epoxídica:	resina I, 108,7 g
Acido graso:	ácido graso de aceite de linaza, 141,2 g
25 Disolvente:	xileno, 9 g
Temperatura:	260°C
Tiempo de reacción:	máx. 5 horas (incluyendo 1 hora de calentamiento)
Catalizador:	SnO, 16 mg

30

Experimento 9; para comparación; receta como en

23.2.67.

337057



el experimento 8, pero sin catalizador.

Experimento 10; receta de esterificación:

5
Resina epoxídica: resina II, 150 g
Acido graso: ácido graso de aceite de ricino des
hidratado, 90 g
Disolvente: xileno, 9 g
Temperatura: 240°C
Tiempo de reacción: máx. 5 horas (incluyendo 1 hora de
calentamiento)
Catalizador: SnO, 15 mg

10 Experimento 11; receta de esterificación:

15
Resina epoxídica: resina I, 150 g
Acido graso: ácido graso de aceite de ricino
deshidratado, 100 g
Disolvente: xileno, 9 g
Temperatura: 220°C
Tiempo de reacción: máx. 6 horas (incluyendo 1 hora de
calentamiento)
Catalizador: SnO, 15 mg

Experimento 12; para comparación; receta como
en el experimento 11, pero sin catalizador.

20 El transcurso del índice de ácido y de la vis-
cosidad durante la esterificación se representan en la
Tabla 2. En los experimentos 8 y 9, las viscosidades se
determinaron en una solución al 60% en peso, en una frac-
ción de gasolina (trementina mineral, o white spirit) a
25
25°C. En el experimento 10, la viscosidad se midió en una
solución al 50% en peso en xileno. Las otras determinacio-
nes de viscosidad se efectuaron como se describe en el
Ejemplo 1.

23.2.67.

TABLA II

índice de ácido viscosidad		tiempo, horas				
		1	2	3	4	5
Exp.	Cat.					
6	Sn0	6,0 1625	3,25 1550	0,1 1500	- 1450	- 1400
7*)	-	7,5 1675	5,25 1625	3,5 1575	2,0 1500	1,0 1450
8	Sn0	19,5 600	11,0 620	8,0 670	3,7 760	0,1 870
9*)	-	- 690	17,0 710	12,5 730	9,8 790	7,9 875
10	Sn0	13,5 1750	5,0 1800	0,15 2190	- -	- -
11	Sn0	18,8 1450	11,0 1460	6,6 1460	4,1 1470	2,1 1475
12*)	-	20,5 1510	13,4 1511	9,1 1510	6,8 1510	5,5 1512

* Para comparación; no se hizo según la invención



337057



La comparación de los valores dados para el transcurso del índice de ácido en los experimentos según la invención, con los de los experimentos de referencia, muestra claramente la gran actividad del catalizador usado. Por los datos de los cambios de viscosidad puede verse que el aumento de viscosidad al usar los catalizadores estannosos es aún aceptable.

Ejemplo 3

La resina epoxídica usada para la esterificación fue un producto de condensación de epiclorhidrina y 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, con las siguientes propiedades:

	Peso equivalente epoxídico	990
15	Peso molecular	1400
	Valor medio de η	3,7
	Punto de ablandamiento según Durrant	101

Los experimentos se efectuaron haciendo pasar nitrógeno, al tiempo que el agua formada durante la reacción se eliminaba de la mezcla de reacción por destilación aceotrópica con xileno.

Experimento 13; receta de esterificación:

	Resina epoxídica:	150 g
	Acido graso:	ácido graso de aceite de ricino deshidratado, 100 g
25	Disolvente:	xileno, 9 g
	Temperatura:	240°C
	Tiempo de reacción:	máx, 5 horas (incluyendo un período de calentamiento de 1 hora)
	Catalizador:	dilaurato de dibutil-estaño, 105 mg

30
23.2.67.

Durante la reacción se tomaron muestras en

337057



los momentos que se indican en la Tabla 3, para determinar el índice de ácido y la viscosidad de la mezcla de reacción. El índice de ácido se determinó en mg KOH/g, y la viscosidad se expresó en centistokes, medida en una solución al 60% en peso en xileno, a 25°C.

Experimento 14; receta de esterificación idéntica a la del experimento 13, salvo en que el catalizador usado fue dimaleinato de dibutil-estaño (87 mg).

Experimentos 15 a 17; efectuados para comparación, con aplicación de la receta de esterificación dada para el experimento 13, salvo en que en los experimentos 15 y 16 el compuesto de estaño fue reemplazado por ZnO (22 mg) y NaOH (50 mg), respectivamente, y que no se usó catalizador en el experimento 17.

15

337057

TABLA III

Indice de ácido exp.	Viscosidad	Tiempo de reacción, horas				
		1	2	3	4	5
13	Dilaurato de dibutil-estaño	9,6 1325	2,4 1420	0,05 1620	- 1760	- -
14	Dimaleinato de dibutil-estaño	9,5 1340	1,8 1640	0,02 1750	- 1860	- -
15*)	ZnO	11,1 1650	4,2 1690	1,8 1820	0,03 2320	0,02 2950
16*)	NaOH	12,4 1100	6,9 1170	4,2 1200	2,5 1210	0,07 1220
17*)	Ninguno	12,5 1410	7,2 1560	4,5 1750	2,7 1960	0,02 2320

*) Para comparación; no se hizo según la invención.



337057



Por esta tabla, se vé claramente que los compuestos de estaño efectúan una disminución muy rápida del índice de ácido, mientras que, al mismo tiempo, el aumento de viscosidad de la mezcla de reacción permanece aceptable.

5

El ZnO usado para comparación resultó ser capaz de una aceleración apreciable de la reacción de esterificación, pero provocó un aumento muy rápido de la viscosidad de la mezcla de reacción. El NaOH apenas tiene efecto sobre la disminución del índice de ácido.

10

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 22 de Febrero de 1.966, bajo el número 66-02240 y 7 de Julio de 1.966, número 66-09502, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

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:

20

1.- Procedimiento para preparar resinas de éster, por esterificación de poliéteres glicidílicos con ácidos grasos, en presencia de un catalizador, donde el catalizador es un compuesto que tiene la fórmula:

23.2.67.

337057



de carbono en la molécula de ácido.

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, donde el poliéter glicidílico es un poliéter glicidílico de 2,2-di-(4-hidroxifenil)-propano.

5

11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10, donde el poliéter glicidílico tiene al menos 3 grupos hidroxílicos en la molécula.

10

12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11, donde el ácido graso es un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado.

13.- Procedimiento según la reivindicación 12, donde el ácido graso se ha derivado de un aceite secante o semisecante.

15

14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 13, donde el catalizador se usa en cantidad de 0,001 a 1% en peso, calculado sobre el peso del poliéter glicidílico.

20

15.- Procedimiento para preparar resinas de éster, por esterificación de poliéteres glicidílicos con ácidos grasos.

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

25

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

Madrid,

P. A.

14 MAR 1967

Alberto de Ezaburo
Por Poderes

G.D.S.
23.2.67.