

368868

PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE C 08  
SUBCLASE G

Ref: Case No. 30.

27



## Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento de obtención de resinas de poliuretano hidroxifuncionales solubles en disolventes orgánicos.

=====

*Solicitante:* DeSOTO, INC., entidad norteamericana, residente en 1700 South Mt., Prospect Road, Des Plaines, Illinois 60018, EE.UU. de A.

=====

Este invento se refiere a resinas de poliuretano y a sistemas de revestimiento de soluciones termoen-  
durecibles que contienen dichas resinas. Este invento  
permite producir revestimientos más duros y flexibles  
que los hasta ahora disponibles.

5.



En este invento, el poliuretano es un interpolímero de, por lo menos, dos componentes, y con preferencia, de tres; el empleo de tres componentes en las proporciones a continuación indicadas, permite que las buenas propiedades normalmente asociadas con los interpolímeros acrílicos o vinílicos se combinen con suficiente densidad de reticulación para el buen curado y suficiente flexibilidad a fin de resistir los fuertes choques y deformaciones a que habrán de someterse los revestimientos depositados sobre planchas metálicas que se revisten en plano y luego se adaptan a la forma deseada.

Los dos componentes esenciales y sus proporciones son como sigue:

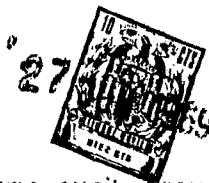
- (1) resina de poliéster hidroxifuncional, con preferencia polietilénicamente insaturada;
- (2) diisocianato orgánico en una proporción de 0,1 a 20 %, con preferencia de 0,5 a 5 %.

El tercer componente preferido, es:

- (3) monómero lipófilo etilénicamente insaturado, en una proporción de 1 a 25 %, con preferencia de 3 a 15 %.

Los porcentajes son en peso sobre la base de la resina terminada. El resto de la resina consiste esencialmente en la resina de poliéster que proporciona un exceso de funcionalidad hidroxil, superior a la precisa para la reacción completa con la funcionalidad isocianato proporcionada por el componente diisocianato.

Como se comprenderá, el diisocianato y el monómero lipófilo, aumentarán el peso molecular del componente poliéster. Dado que la resina final se trata de que sea soluble en disolventes orgánicos, el poliéster de partida deberá ser de



- peso molecular relativamente bajo como suele ser corriente al trabajar con poliésteres insaturados. Dado que los elementos constituyentes principales de los poliésteres solubles son ácidos dicarboxílicos y dioles (glicoles), el peso molecular se limita fácilmente teniendo un gran exceso de funcionalidad hidroxí con respecto a la funcionalidad ácido,
5. por ejemplo, un exceso de por lo menos 20 %, con preferencia 50 % como mínimo y muy corrientemente de 65 a 100 %. Pueden usarse excesos tan elevados como de 200 %. Por otra
10. parte, la reacción formadora de poliéster ha de ser razonablemente completa, indicado por un índice de acidez inferior a 30, con preferencia inferior a 15.
- Con referencia más especial a los poliésteres de uso posible, estos, como es bien sabido, se producen por la poliesterificación de alcoholes polihídricos, con ácidos policarboxílicos. Este invento requiere el empleo de un poliéster dotado de una considerable funcionalidad hidroxí, como
15. la que proporciona la poliesterificación de componentes que deseablemente contengan por lo menos 1,2 equivalentes de funcionalidad hidroxí por equivalente de funcionalidad carboxí.
20. Con preferencia, la relación hidroxí es por lo menos 1,5:1 y, para proporcionar funcionalidad hidroxí para reticulación eventual, por lo menos el 25 % en peso de los materiales hidroxí-funcionales empleados han de contener como mínimo tres
25. grupos hidroxí por molécula, pudiendo servir de ejemplos la glicerina, el trimetilolpropano y el pentaeritritol. Se usan convenientemente los glicoles tales como etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol y neopentilglicol. Para formar el poliéster, se utilizan normalmente los ácidos
30. dicarboxílicos aromáticos tales como cualquiera de los ácidos

27 JUN



ftálicos o el anhídrido de ácido ortoftálico, y son también útiles los ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como el adípico y el succínico, solos o en combinación con los ácidos aromáticos. Para reducir al mínimo la tendencia a la gelación, los ácidos de funcionalidad más elevada, se mantienen con preferencia ausentes, o su proporción se minimiza. Los ácidos o alcoholes monofuncionales, pueden usarse como componentes adicionales.

5. Aunque el poliéster puede incluir un componente aceite, los poliésteres, con preferencia están libres de este aceite.

10. Pueden emplearse, con preferencia, numerosos poliésteres etilénicamente insaturados, después de modificarse por copolimerización con una pequeña proporción de monómero lipófilo; estos poliésteres son polietilénicamente insaturados y no monoetilénicamente insaturados.

15. La insaturación puede introducirse en el poliéster por la poliesterificación de un ácido policarboxílico insaturado, tal como ácido maleico, itacónico, aconítico, glutacónico o citracónico o por la poliesterificación de un alcohol polihídrico insaturado, tal como 2-butenol-1,4-diol, proporcionando así una insaturación elevadamente reactiva en la espina dorsal lineal del poliéster.

20. Por otra parte, la insaturación puede introducirse en la resina de poliéster insaturado mediante la presencia de cadenas laterales insaturadas, tal como por el uso de componentes monofuncionales insaturados, por ejemplo, alcoholes monohídricos insaturados o ácidos monocarboxílicos insaturados. Así, puede usarse una proporción de alcohol monohídrico insaturado, tal como alcohol alílico, metilalílico o crotonílico.

25. 30.

27 JUN.



Como ejemplos de ácidos monocarboxílicos insaturados, pueden citarse el ácido crotónico, y de ácidos grasos que con tengan insaturación conjugada, los ácidos eleosteárico, licánico, o los ácidos grasos del aceite de ricino deshidra

5. tado; esta insaturación conjugada proporciona dobles enlaces reactivos para facilitar la copolimerización. La incor

poración de ácidos monocarboxílicos se facilita por el empleo de glicerina en la producción del poliéster. Cuando el poliéster de glicerina se prepara previamente, el monoácido

10. reacciona con el grupo hidroxilo secundario del residuo de glicerina, y, como es sabido, el ácido polibásico, la glicerina y el monoácido, pueden poliesterificarse juntos en una sola reacción. Dado que el poliéster usado no precisa ser de

15. peso molecular elevado, el ácido o alcohol monofuncional puede funcionar como agente de terminación de cadena. Otros agentes monofuncionales, tal como el éter alilglicidiléter son también inútiles para introducir insaturación para la copolimerización. En otros términos, la insaturación en el poliéster, precisa para la copolimerización, se escoge preferiblemente de (1) insaturación alfa, beta; (2) insaturación beta; (3) insaturación beta, gamma; (4) insaturación conjugada.

En general, la resina de poliéster insaturado ha de

25. contener de 0,005 a 0,40 moléculas gramo de componente etilénicamente insaturado por 100 g de poliéster. La proporción precisa preferida de insaturación variará según la reactividad del componente insaturado (el ácido maléico es más reactivo que el ácido crotónico). Además, han de tenerse presentes los aspectos prácticos del tratamiento puesto que con

30. menos insaturación, es posible copolimerizar durante mayores



- períodos de tiempo y/o en condiciones más enérgicas. Con algo de insaturación existe una tendencia a gelificar, especialmente con materiales más reactivos tales como anhídrido maléico o ácido maléico. Sin embargo, es posible terminar la reacción antes de la gelación, especialmente cuando aquella se vigila cuidadosamente, o puede llevarse a cabo en condiciones muy suaves. Con preferencia, al usar poliéster que contenga insaturación en el esqueleto del poliéster, por ejemplo usando ácido maléico, la resina de poliéster contiene deseablemente 0,01 a 0,1 moléculas gramo de componente insaturado por 100 g de poliéster. Con poliésteres menos reactivos, tales como los que contienen la insaturación en una cadena lateral, por ejemplo mediante el empleo de ácido crotonico o alcohol alílico, la resina de poliéster contiene deseablemente de 0,02 a 0,3 moléculas gramo de componente insaturado por 100 g de poliéster.
- 5.
  - 10.
  - 15.

- Aunque el peso molecular del poliéster insaturado es de importancia secundaria mientras el poliéster no gelifique al reaccionar con diisocianato y monómero lipófilo, es conveniente emplear poliésteres que tengan una viscosidad en n-butanol al 80 % en sólidos, del orden de C a Z-6, preferentemente del orden de V a Z-2, medida en la escala Gardner-Holdt a 25°C.
- 20.

- Los monómeros lipófilos opcionales pueden estar constituidos por cualquier monómero etilénicamente insaturado que posea un grupo lipófilo terminal, tal como una cadena de hidrocarburo con por lo menos 4 átomos de carbono. Además de estos monómeros tales como los acrilatos de estearilo y de laurilo, pueden usarse los metacrilatos correspondientes. El metacrilato de butilo es útil, aun cuando sea de
- 25.
  - 30.



- una longitud mínima de cadena. Constituye un agente de selección interesante por ser económico, pero el acrilato de 2-etilhexilo es mejor, tiene también un coste reducido y se encuentra con facilidad. Pueden también usarse el maleato o el fumarato de dibutilo, pero se prefieren los monómeros que contienen el grupo  $\text{CH}_2=\text{C}$ . Los ésteres alcohólicos de ácidos monoetilénicos monocarboxílicos gozan de preferencia, especialmente los derivados de los ácidos acrílicos, metacrílico y crotónico. Se prefieren los alcoholes que contienen por lo menos 6 átomos de carbono.
- 5.
- 10.

- El objeto del monómero lipófilo es obtener una modificación suficiente en las características de humectación, desgaste y fluencia, a fin de proporcionar un sistema útil para el revestimiento de rodillos, mientras que, al mismo tiempo, se realice una modificación de esta índole con sólo una proporción reducida de monómero vinílico de cadena larga.
- 15.

- Normalmente, la reacción entre un monómero vinílico y una resina de poliéster insaturado, es una reacción de reticulación que termoestabiliza al poliéster, pero este no es el resultado deseado de la aplicación práctica de este invento. La pequeña proporción de monómero vinílico con su larga cadena de hidrocarburo que se utiliza, no tiende a termoestabilizar la resina de poliéster, y sólo modifica sus características para proporcionar las características de humectación y fluencia que se desean.
- 20.
- 25.

- Aunque es útil cualquier diisocianato orgánico, se prefieren los diisocianatos alifáticos. El empleo de diisocianatos alifáticos contribuye al logro de buenas propiedades exteriores de exposición, mientras que los diisocianatos
- 30.



1969

- aromáticos, que pueden usarse también, no dan por resultado la buena retención del color, la duración adecuada y la resistencia conveniente a la marga o creta. Con preferencia, la parte alifática del diisocianato es un radical hidrocarburoado divalente que contenga por lo menos 6 átomos de carbono, con preferencia, más de 10. El grupo hidrocarburo puede ser recto, ramificado o cíclico. Como se ha indicado, los diisocianatos aromáticos tales como el de tolueno, pueden usarse, pero no son equivalentes a los diisocianatos alifáticos. Solo pueden usarse diisocianatos, ya que los compuestos funcionales superiores llevarían a la gelación.
- 5.
- 10.

- Los ejemplos de diisocianatos alifáticos susceptibles de emplearse, incluyen díciclohexano-4,4'-diisocianato, tetrametilen-diisocianato, hexametilen-diisocianato. Otro diisocianato deseable es 4,4'-metilenbis(ciclohexil isocianato) que es un compuesto cicloalifático. Son también útiles los diisocianatos basados en dímeros de ácido graso, tal como el producido por dimerización de un ácido graso C<sub>18</sub> para obtener un diisocianato alifático basado en un radical hidrocarburoado divalente de 36 carbonos.
- 15.
- 20.

- Los diisocianatos de ésteres alifáticos son extraordinariamente útiles; el grupo carbonilo del éster parece hacer máxima la compatibilidad con el poliéster para longitudes mínimas de cadena en el grupo alifático. Pueden servir de ejemplos para estos ésteres, los diisocianatos de ácido caproico, diisocianatos que se han esterificado por alcoholes inferiores (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), tales como el diisocianato de éster metílico de ácido caproico. Estos diisocianatos de ésteres alifáticos, aumentan más aún la dureza y la rigidez.
- 25.

30. Aunque se emplean únicamente pequeñas proporciones



de diisocianato, éstas ejercen un profundo efecto en la resina producida. Así, la incorporación de una pequeña cantidad de diisocianato alifático en el poliéster da por resultado un aumento de varias veces en viscosidad.

5. Los grupos isocianato reaccionan enérgicamente con el exceso de grupos hidroxí presentes y se consumen por completo prácticamente, de tal modo que el producto final es estable y se halla prácticamente exento de funcionalidad isocianato.
10. Aunque los productos preferidos incluyen monómero lipófilo para proporcionar las características deseadas de humectación y fluencia, pueden usarse monómeros de cadena más corta tales como acrilato de etilo, pero sacrificando las propiedades perfeccionadas de humectación y de fluencia. Desde luego, apelando a agentes adecuados de control de la fluencia y a agentes de humectación, y en casos en los que la aplicación de las capas se realice en puntos para los cuales la humectación y la fluencia carezcan de importancia, el monómero vinílico puede eliminarse por completo. En tal caso, se conserva todavía la dureza y la flexibilidad desusadas. Estas propiedades se derivan de la selección de un poliéster hidroxí-funcional, prácticamente sin aceite alguno, que contenga una proporción de componente hidroxí que incluya 3 o más grupos de hidroxí y, con preferencia, esté insaturado como ya se dijo. Estos poliésteres en ausencia de modificación del diisocianato, de acuerdo con el invento, no proporcionan películas duras y flexibles termoendurecibles en combinación con la resina aminoplasto.
15. La insaturación del poliéster puede también evitarse, pero esto es a costa de algunas propiedades de adherencia.
- 20.
- 25.
- 30.



Para preparar el interpolímero de poliuretano, el poliéster puede formarse primero utilizando una reacción convencional de poliesterificación que típicamente se realiza a unos 240°C. Es conveniente llevar a cabo la reacción del poliéster con el diisocianato a una temperatura del orden de 100 a 120°C, a la que el poliéster es estable y no aumenta de viscosidad excepto a través de la reacción con el isocianato. Al mismo tiempo, la reacción del isocianato es muy rápida, o sea, prácticamente instantánea, de tal modo que puede realizarse casi en forma de una valoración. De este modo, la viscosidad final puede controlarse muy exactamente. Es también conveniente llevar a cabo la reacción de copolimerización con el monómero lipófilo, como etapa final, dado que la copolimerización es relativamente fácil de regular, permitiendo que el peso molecular aumente, con el mínimo riesgo de gelación. Por otra parte, es posible cambiar la sucesión de etapas de reacción, aunque el logro de resultados uniformes resulte algo más molesto y difícil.

Los interpolímeros de poliuretano resultantes son hidroxifuncionales y no se endurecen térmicamente en grado apreciable. Pueden curarse por reacción con resinas aminoplasto solubles en disolventes orgánicos, que son condensados térmicamente endurecibles del exceso de formaldehído con aminas. Esto proporciona grupos metilol muy reactivos con la funcionalidad hidroxil del interpolímero de poliuretano. Las resinas aminoplastos solubles en disolventes especiales, son los condensados de úrea-formaldehído, de melamina-formaldehído y de aldehído con triazinas, tal como benzoguanamina. La resina aminoplasto se usa, en general, en una cantidad de 5 a 95 % en peso, sobre la base del peso total



de los componentes de la resina.

- Son ejemplos clásicos de las resinas termoendurecibles de revestimiento de la técnica anterior, las composiciones que contienen N-metilolamidas, tales como N-metilolacrilamida que no resultan completamente comparables a las proporcionadas por este invento, ya que estas últimas permiten obtener revestimientos más duros y más flexibles. A este respecto se han formulado acabados de aplicación, de acuerdo con este invento, dotados de una dureza tan elevada como la de los lápices 6H en combinación con la capacidad de soportar el ensayo con choques contrarios a 139 Kg.cm. Los interpolímeros convencionales de N-metilolamida y las combinaciones de los mismos con otras resinas no tienen ni aproximadamente estas buenas cualidades.
5. Aunque este invento se ha descrito en relación con combinaciones de interpolímeros de poliuretano y resinas aminoplastos, pueden incluirse en la mezcla otros componentes resinosos, tales como resinas alquiladas, epoxi y vinílicas compatibles.
10. Los productos de este invento, aunque útiles en diversos tipos de composiciones resinosas termoendurecibles, son especialmente adecuadas en la técnica del revestimiento, para cuyo fin pueden aplicarse solas o en combinación con otras, a partir de una solución en un disolvente orgánico compatible. Estas soluciones de revestimiento pueden pigmentarse o contener tintes, agentes de control de la fluencia, ceras y otros varios componentes.
15. Los Ejemplos siguientes aclaran el invento. Salvo advertencia en contra, en ellos y en todos los casos, las partes y porcentajes son en peso.
- 20.
- 25.
- 30.



EJEMPLO 1 - Parte A.- Preparación de Poliéster insaturado-  
-Uretano

Partes en peso

540 Acido adípico	}	Cargar en un reactor provisto de agitador, condensador de reflujo, trampa Dean-Stark y tubo de entrada de nitrógeno. Calentar a 130°C para fundir.
520 Trimetilolpropano		
820 Neopentilglicol		
60 Xilol		
925 Acido isoftálico	}	Añadir ya fundidos los ingredientes anteriores y calentar a 180-185°C. Mantener 3 horas a esta temperatura; calentar luego a 230-235°C y mantener para un índice de acidez de 9-10.
35 Anhídrido maléico		
950 Disolvente de hidrocarburo aromático comercial mezclado incluyendo pequeñas cantidades de disolvente alifático, de una gama de puntos de ebullición de 147-173°C	}	Añadir.
		Viscosidad: 15,5 poises
		Enfriar a 120°C y luego añadir
300 Acetato de 2-etoxi etanol	}	
35 Ester metílico de diisocianato de ácido caproico		Añadir durante un período de 30 minutos. Mantener 3 horas a 120°C. Viscosidad -140 poises.
300 Butanol		) Añadir

Las características finales del producto fueron:

Sólidos (%)	60,6
Viscosidad (poises)	42
Color (Gardner)	1
Índice de acidez	9,7



Parte B - Preparación de Copolímero Poliéster-Uretano.

Partes en peso

3000 Poliéster insaturado-Uretano de parte	}	Carga en reactor.
300 Disolvente de hidrocarburo aromático comercial mezclado incluyendo pequeñas cantidades de disolvente alifático, de una gama de punto de ebullición de 147-173°C.		Calentar a 125-130°C
180 Metacrilato de butilo	}	Mezclar antes y añadir en 1,5-2 horas a 125-130°C
45 Hidroperóxido de cumeno		Guardar una hora.
30 Hidroperóxido de cumeno	}	Añadir. Guardar 2 horas a 125-130°C.

Las características finales del producto fueron:

Sólidos (%)	56,9
Viscosidad (Gardner-Holdt)	V-W(= 12 poises)
Color (Gardner)	1
Índice de acidez	9,3

EJEMPLO 2 - El producto de la solución del Ejemplo 1 (parte B) se incorporó a una composición termoendurecible

- de revestimiento, que contenía 28 % en peso de pigmento (1,8 % de Azul Ftalo - 98,2 % de dióxido de titano, variedad rutilo) y 32 % en peso de resina no-volátil. Se utilizaron distintas proporciones de condensado de melamina-formaldehído (ver Nota 1) en forma de una solución al 55 % de las mismas en butanol y xilol con objeto de conseguir que el 10 %, 15%, 20 % y 30 % de la resina total estuviera constituida por sólidos de melamina-formaldehído. Se observó que las mezclas de este invento, se solidificaban más rápidamente que los interpolímeros de acrilamida metilolados convencionales, ya que dichos interpolímeros precisaban normalmente alrededor de 60 segundos de exposición en un horno a 245°C antes de adquirir la resistencia al disolvente, mientras que con el producto
- 5.
- 20.
- 25.



del invento, dicha resistencia (resistencia a la acetona) se adquiría después de solo 45 segundos de curado. Además, se conseguía una dureza y una flexibilidad superiores.

Nota 1 - La resina de melamina-formaldehido era un condensado

5. do termoendurecible de melamina-formaldehido soluble en disolvente, eterificado con butanol para proporcionar dicha solubilidad y se empleaba en forma de una solución al 55 % en peso de sólidos de resina, que contenía 25 % de butanol y 20 % de xilol. La resina de melamina-formaldehido
10. se obtenía haciendo reaccionar 5,5 moles de formaldehido con 1 mol de melamina en presencia de un exceso de butanol y una pequeña cantidad de catalizador ácido.

EJEMPLO 3 - Se repitió el Ejemplo 2 utilizando la solución

15. producto de la Parte A del Ejemplo 1, en lugar de la solución producto de la Parte B del mismo Ejemplo. Los tableros metálicos revestidos y térmicamente tratados fueron inferiores; a causa de una pronunciada tendencia del revestimiento a ahuecarse durante el tratamiento y a mostrar una sensibilidad para la grasa y a otras imperfecciones superficiales.
- 20.

EJEMPLO 4 - Se repitió el Ejemplo 2 con proporciones muy

- superiores de condensado de melamina-formaldehido, por ejemplo, condensado de 50 % y 70 % de condensado de melamina-formaldehido sobre la base de la resina total. De
25. este modo, se obtuvieron acabados de aplicación de la dureza de los lápices 6H y superiores combinados con una resistencia al choque inverso de 139 a 185 Kg.cm.

- Los revestimientos termoendurecibles, no solo acusaban una dureza y una flexibilidad extremadas, mostraban también una excelente resistencia a la distorsión, aun cuando
- 30.



no se incorporara cera en el revestimiento y a pesar de hallarse este completamente solidificado para elevar al máximo la resistencia al disolvente y la dureza.

- EJEMPLO 5 - Se repitió el Ejemplo 2, mediante la aplicación por pulverización a fin de no precisar la mayor humectación y fluencia necesarias para la aplicación por rodillo a gran velocidad. Las capas térmicamente tratadas eran duras, rígidas y muy resistentes a la distorsión y satisfactorias como acabado de aplicación.
- 5.
- EJEMPLO 6 - Se repitió la Parte A del Ejemplo 1, con la excepción de omitirse las 35 partes de anhídrido maléico. Se repitió el Ejemplo 5 utilizando la solución libre de maléico así obtenida. La adherencia de la capa térmicamente tratada a un sustrato metálico se perjudica ligeramente, pero el producto siguió siendo satisfactorio.
- 10.
- 15.

- N O T A -

- 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. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Norteamérica, con fecha 1 de julio de 1968, bajo el número 741.300, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE RESINAS DE POLIURETANO HIDROXI-FUNCIONALES SOLUBLES EN DISOLVENTES ORGANICOS; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.
- 25.
- 30.



- 1<sup>a</sup>.- Procedimiento de obtención de resinas de poliuretano hidroxifuncionales solubles en disolventes orgánicos, caracterizado porque comprende hacer reaccionar, sin llegar a la gelación, una resina de poliéster hidroxifuncional con un diisocianato orgánico en una cantidad de 0,1 a 20 % sobre la base del peso de la resina, proporcionando la resina de poliéster un exceso de funcionalidad hidrox superior a la precisa para la reacción completa con la funcionalidad isocianato que proporciona el diisocianato.
- 5.
10. 2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como resina de poliéster se hace reaccionar el producto de poliesterificación de componentes que comprenden alcohol polihídrico y ácido dicarboxílico, siendo de 1,5:1 la relación de hidrox a carboxi.
15. 3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque por lo menos el 25 % de los materiales hidroxifuncionales usados para formar el poliéster, contienen como mínimo 3 grupos hidrox por molécula.
20. 4<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el poliéster es insaturado y contiene de 0,005 a 0,4 moléculas gramo de componente etilénicamente insaturado por 100 g de poliéster.
25. 5<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el poliéster contiene insaturación en su espina dorsal en una cantidad de 0,01 a 0,1 moléculas gramo de componente insaturado por 100 g de poliéster.
30. 6<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la resina de poliéster tiene una viscosidad en n-butanol al 80 % de sólidos y a 25°C del orden de C a Z-6 de la escala Gardner-Holdt.



- 7<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el diisocianato se hace reaccionar en una cantidad de 0,5 a 5 %.
5. 8<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque como diisocianato se hace reaccionar un diisocianato alifático.
- 9<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque como diisocianato alifático se hace reaccionar un éster.
10. 10<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque como éster se hace reaccionar el éster metílico de diisocianato de ácido caproico.
- 11<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la resina resultante se copolimeriza con una cantidad de 1 a 25 %, con preferencia de 0,5 a 5 %, sobre la base del peso de la resina de un monómero lipófilo monoetilénicamente insaturado que contiene una cadena terminal hidrocarbonada de por lo menos 4 átomos de carbono.
15. 12<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque como monómero lipófilo se copolimeriza éster alcohólico de un ácido monocarboxílico monoetilénicamente insaturado.
20. 13<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resina de poliuretano resultante en combinación con una resina aminoplasto termoendurecible, se disuelven en un disolvente orgánico.
25. 14<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque como resina aminoplasto se emplea un condensado de melamina-formaldehído.
- 30.



15ª.- Procedimiento de obtención de resinas de poliuretano hidroxifuncionales solubles en disolventes orgánicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria..

5. Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 27 JUN. 1969  
DeSOTO, INC.

J. GOMEZ ACEBO Y MODER  
C/ P. Fernández F. Hernández 14