



372,197

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-08</u> <u>C-09</u>
SUB CLASE <u>G</u> <u>D</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
REICHHOLD-ALBERT-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
de nacionalidad alemana, domiciliada en
Hamburg 70, Iversstr.57 (ALEMANIA); por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE RESINAS SINTETICAS MODIFICADAS POR VINILO SUSCEPTIBLES DE SER DILUIDAS CON AGUA, A BASE DE POLIÉTERES".

-----ooo000ooo-----

Las resinas sintéticas a base de ésteres de ácidos grasos y de compuestos portadores de grupos epóxido se han acreditado extraordinariamente como aglutinantes para la protección de superficies (vease Paquin, Epoxydverbindungen und Epoxydharze, página 416, Springer Verlag, Berlín, Göttingen, Heidelberg 1958).

El presente invento se ocupa de la preparación de resinas sintéticas modificadas por vinilo solubles en agua, a base de poliéteres. Las resinas sintéticas susceptibles de ser diluidas con agua utilizadas hasta ahora tienen la gran desventaja de que no son estables en almacenamiento en solu-



- b) alcoholes monovalentes con 3 a 20 átomos de carbono, que contienen al menos uno y, preferiblemente varios, dobles enlaces etilénicos, por calentamiento, eventualmente en presencia de catalizadores; y
- 5 c) se hacen reaccionar los productos de eterificación con cantidades de ácidos monocarboxílicos y/o policarboxílicos α, β -etilénicamente insaturados, y cuando existen, sus anhídridos y/o sus semiésteres con monoalcoholes con 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente en presencia de otros compuestos vinílicos o vinilidénicos por calentamiento, tales que los productos de reac-
- 10 ción poseen al menos un índice de acidez de 25, y
- d) se mezclan a continuación los productos de reacción que contienen grupos carboxilo con cantidades de amoníaco y/o de bases nitrogenadas orgánicas fuertes hasta neutralización to-
- 15 tal o parcial, tales que los productos de reacción son suficientemente dispersables en agua o diluibles en agua.

En la memoria de patente suiza 456.814 se describen barnices de secado en estufa solubles en agua que son preparados eterificando un compuesto portador de grupos epóxido

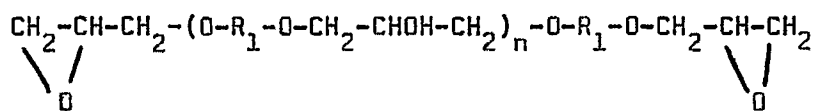
20 con un simiéter de un glicol, y esterificando a continuación este éter con anhídrido de ácido maleico. Sin embargo, los productos allí descritos, además de los enlaces éter contienen también enlaces éster, y por lo tanto son solo limitadamente estables en solución acuosa alcalina. En la memoria de

25 patente USA 3.293.201 se describe un aglutinante que seca en aire, soluble en agua, el cual se obtiene haciendo reaccionar un aducto de aceite y anhídrido de ácido maleico con el



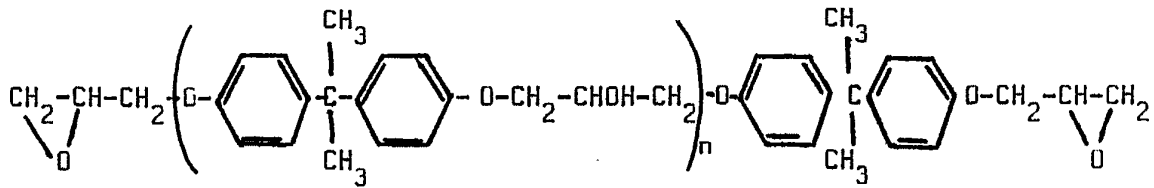
éster de una resina apoxídica con un ácido graso insaturado. También este producto contiene enlaces que limitan la estabilidad en solución acuosa alcalina. A diferencia de esto, las resinas sintéticas de acuerdo con el invento se caracterizan por una estabilidad muy grande en solución acuosa alcalina.

En calidad de compuestos que contienen grupos epóxido y que eventualmente contienen también grupos hidroxilo, para la formación de los productos de reacción, son apropiados: olefinas, diolefinas, oligo-olefinas epoxidadas, como 1,2,5,6-diepoxihexano y diolefi-1,2,4,5-diepoxihexano. Estos compuestos se derivan de glicoles tales como etilénglicol, dietilénglicol, trietilénglicol, propilénglicol, 1,2-propilénglicol-1,3, butilénglicol-1,4, pentandiol-1,5, hexandiol-1,6, y especialmente de difenoles, tales como resorcina, pirocatequina, hidroquinona, 1,4-dihidroxinaftaleno, bis-(4-hidroxifenil)-metano, bis-4-(hidroxifenil)-metil-fenilmetano, bis-(4-hidroxifenil-tolil)metano, 4,4-dihidroxidifenilo y 2,2-bis-4-hidroxifenil-propano. A los poliéteres que contienen grupos epóxido corresponde la siguiente fórmula general:



En esta, R₁ significa un radical hidrocarbonado alifático o aromático y n significa cero o un número pequeño.

Se han de hacer resaltar muy especialmente los poliéteres que contienen grupos epóxido de la fórmula general



los cuales contienen, en calidad de compuesto de partida, 2,2-
bis-(4-hidroxi-fenil)-propano, de los cuales a su vez se uti-
lizan preferiblemente los poliéteres con un peso molecular en
5 tre aproximadamente 380 y aproximadamente 3500.

Para la eterificación de estos compuestos que con-
tienen grupos apóxico se emplean monoalcoholes que contienen
al menos un doble enlace etilénico. Sin embargo, se emplean
10 preferiblemente los alcoholes que contienen varios dobles en-
laces etilénicos, debiendo estar presente en la forma de rea-
lización preferida, al menos una parte de estos dobles enla-
cez en disposición conjugada.

En calidad de alcoholes que contienen dobles enla-
ces etilénicos son apropiados, por ejemplo: alcohol alílico,
15 geraniol, farnesol, alcohol de soja, alcohol de aceite de li-
naza y otros alcoholes similares con 3 a 20 átomos de carbono.

La eterificación se lleva a cabo en este caso calen-
tando, preferiblemente en presencia de catalizadores, de tal
manera que los grupos hidroxilo de los monoalcoholes insatu-
20 rados se encuentren siempre en exceso con relación a los gru-
pos epóxido de los compuestos portadores de grupos epóxido.
Cuando los monoalcoholes insaturados son volátiles, se aconseja trabajar en la reacción con un exceso muy considerable
25 (hasta de 20 grupos hidroxilo por grupo epóxido), y eliminar



a continuación el exceso del alcohol insaturado que no ha reaccionado, por ejemplo por destilación. En el caso de alcoholes insaturados no volátiles, es ventajoso no escoger tan alto el exceso. En este caso deberían presentarse, sin embargo, por -
5 cada 1 grupo epóxido al menos 1,2 grupos hidroxilo. En efecto, también es posible en principio, trabajar con proporciones -
cuantitativas de alcoholes insaturados a compuestos portadores de grupos epóxido en las cuales por cada grupo hidroxilo se emplea un grupo epóxido, o eventualmente los grupos epóxi
10 do se encuentran incluso en exceso con relación a los grupos hidroxilo. Sin embargo, en el caso de las proporciones cuantitativas últimamente citadas resultan en general productos muy viscosos, y no se puede excluir con suficiente seguridad el peligro de la gelificación de las resinas.

15 La eterificación se lleva a cabo calentando los componentes a y b a temperaturas de aproximadamente 40°C a aproximadamente 15°C, prefiriéndose el margen de temperaturas de 60 a 120°C. Se prefiere trabajar con catalizadores de eterificación. Ejemplos de éstos son aductos de trifluoruro de boro, por ejemplo éter dietílico trifluoruro de boro, compuestos de
20 estaño orgánicos, por ejemplo dilaurato de dibutilestaño, compuestos de amonio cuaternario, por ejemplo sales de trimetilbencilamonio utilizables como catalizadores. Los productos de eterificación resultantes en esta reacción deben ser solubles además en disolventes orgánicos tales como metilisobutil cat
25 na, xileno, tolueno, glicol-éteres, tales como butilglicol, isobutil-glicol. La eterificación puede llevarse a cabo en -



ausencia de disolventes, pero es permisible la presencia de disolventes orgánicos inertes.

Los poliésteres obtenidos son hechos reaccionar después de esto con ácidos monocarboxílicos y/o policarboxílicos α, β -etilenicamente insaturados en caliente. En este caso, la reacción puede tener lugar también en mezcla con otros monómeros vinílicos o vinilidénicos, que no llevan ningún grupo carboxilo. En calidad de monómeros vinílicos que no llevan ningún grupo carboxílico, se consideran: ésteres alcohólicos de los ácidos monocarboxílicos α, β -insaturados, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de decilo, acrilato de laúnilo, así como los correspondientes metacrilatos, etacrilatos, fenilacrilatos, crotonato de propilo, crotonato de butilo y similares. Además, se consideran: ésteres hidroxialcohólicos de los ácidos carboxílicos α, β -insaturados, tales como acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxibutilo, acrilato de 3-hidroxibutilo, acrilato de 6-hidroxihexilo y los correspondientes metacrilatos, etacrilatos, fenilacrilatos, maleato de 2-hidroxietilo, maleato de di-(2-hidroxipropilo) o los correspondientes fumaratos, acrilato de 2-hidroxi-3-cloropropilo, acrilato de 2-hidroxi-1-feniletilo, acrilato de 2-hidroxi-3-butoxipropilo y los correspondientes etacrilatos y fenilacrilatos, pero también otros compuestos vinílicos y vinilidénicos copolimerizables por adición, tales como estireno, estirenos sustituidos en el núcleo, estirenos sustituidos en las cadenas laterales, tales como α -metilestireno, α -etilestireno, α -cloro-estireno, etc. De



5 estos monómeros, se emplean preferiblemente: acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, así como estireno, α -metilestireno y viniltolueno, solos o en mezcla.

10 En calidad de monómeros portadores de grupos carboxilo son apropiados: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido cinámico, ácido α -benzoilacrílico, ácido crotonico; y además ácidos policarboxílicos α, β -etilénicamente insaturados o sus anhídridos, siempre que estos sean capaces de formarlos, tales como ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido metacónico, ácido aconítico, o monoésteres de los ácidos policarboxílicos antes citados con monoalcoholes de cadena recta saturados con 1 a 4 átomos de carbono, 15 preferiblemente metanol, éster monometílico del ácido maleico, ácidos sustituidos por halógeno, tales como ácido cloromaleico y similares. Entre los ácidos carboxílicos α, β -etilénicamente insaturados preferidos se cuentan: ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido de ácido maleico, ácido maleico y 20 ácido fumárico.

Los monómeros portadores de grupos carboxilo pueden ser hechos reaccionar solos en mezcla entre si, solos en mezcla con los monómeros que no llevan ningún grupo carboxilo primeramente citados, o en mezcla con estos y con los productos de esterificación de la etapa b). En calidad de aditivos a la mezcla se pueden añadir a la mezcla de monómeros, 25 solos o en mezcla, otros monómeros susceptibles de copolimerizarse.



zación por adición tales como acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo y similares. La porción vinílica y/o vinilidénica en la resina sintética depende del margen de empleo previsto para el aglutinante. Sin embargo, en general no deberá pasar por debajo de 10% en peso, referido al peso del producto final. Para agentes de revestimiento de barnices, que son aplicados según el procedimiento de aplicación electroforético, son apropiados especialmente productos finales que contienen copolimerizados por adición 10 a 30% en peso de compuestos vinílicos y/o vinilidénicos. En el caso de tales aglutinantes hay que tener en cuenta especialmente que la reacción con los monómeros copolimerizables sea completa, es decir que el resto o residuo de la porción monomérica sea muy pequeño. En el caso de una porción monomérica residual demasiado alta pueden resultar dificultades en la deposición y en lo que se refiere a la compatibilidad con los pigmentos. Aglutinantes, que contienen 30 a 50% en peso de compuestos vinílicos o vinilidénicos son especialmente apropiados como masas de revestimiento de secado en aire. Si la reacción se lleva a cabo con ácidos monocarboxílicos α, β -etilénicamente insaturados se prefiere en este caso la utilización conjunta de mayores proporciones de compuestos vinílicos y/o vinilidénicos sin grupos carboxilo. La proporción de ácidos monocarboxílicos no debería ser en general, referido a la mezcla de monómeros, mayor de 30% en peso, ya que de lo contrario los productos finales resultantes tienden a la gelificación y en la preparación pueden resultar precipitados con relativa facilidad.



En el caso de reacción con ácidos dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados o sus ésteres parciales, la reacción puede llevarse a cabo satisfactoriamente también sin utilización conjunta de compuestos vinílicos y/o vinilidénicos que no llevan ningún grupo carboxilo.

Sin embargo, es ventajoso, especialmente en el caso de la utilización de los ácidos dicarboxílicos que son ácidos relativamente fuertes, es decir que muestran valores de pK inferiores a 4, bloquear todos los grupos hidroxilo del poliéter antes de la reacción con los poliéteres, ya que de lo contrario no se puede excluir una esterificación en el caso de la copolimerización por adición. Este bloqueo de los grupos hidroxilo puede llevarse a cabo por reacción con anhídridos de ácido, tales como anhídrido acético, etc., o también por reacción con isocianatos, por ejemplo diisocianatos de tolueno, que reaccionan con facilidad con grupos hidroxilo. En el caso de la utilización de ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados más debilmente ácidos no existe este peligro. La reacción de los poliéteres con los monómeros portadores de grupos carboxilo para los fines de la copolimerización por adición se realiza en caliente, preferiblemente bajo acción de catalizadores de polimerización. Las temperaturas de reacción son dependientes del sistema de catalizador empleado. En calidad de márgenes más favorables se prefieren temperaturas de reacción entre 120 y 180°C, utilizando peróxido de di-ter-butilo, eventualmente en combinación con agentes de interrupción de cadena, preferiblemente lauril-mercaptano. En el caso de la utilización de bajas temperaturas, de aproximadamente 120°C, la mezcla de reacción es frecuentemente demasiado



viscosa para tener una fácil aptitud de ser trabajada. Además, la velocidad de reacción, que puede ser vigilada por la elevación del contenido de cuerpos sólidos, en el caso de muchos monómeros es muy lenta. Cuando se utilizan altas temperaturas, aproximadamente por encima de 180°C, se obtienen productos poco viscosos incluso en la copolimerización por adición puramente térmica. Especialmente cuando se utilizan ácidos dicarboxílicos α, β -etilénicamente insaturados o sus anhídridos, es ventajoso realizar la copolimerización por adición sin empleo de un catalizador de polimerización, solamente por acción térmica, entre 180 y 220°C. La velocidad de reacción puede ser aumentada por adición de sales de cobalto divalente, por ejemplo de cloruro de cobalto divalente, en cantidades de 3 a 6 partes por millón. Sin embargo, también se logran los mismos tiempos de reacción por la presencia de material de acero inoxidable. La reacción puede llevarse a cabo también en disolventes apropiados. En calidad de tales disolventes son apropiados especialmente éteres del etilén glicol, tales como etilglicol, isopropilglicol o butil-glicol. También se pueden utilizar en realidad disolventes aromáticos tales como xileno, tolueno o benceno, pero deben ser eliminados generalmente de nuevo después de terminar la reacción.

Las viscosidades de los productos de reacción deben encontrarse entre 95 y 800 cP medidas en mezcla 1:1 con butilglicol a 20°C. Estas se pueden lograr, por una parte, por elección adecuada de la mezcla de monómeros y además por gobierno de la viscosidad mediante la temperatura y por utilización



de disolventes adecuados. Además, la viscosidad puede ser go-
bernada conjuntamente por adición de los denominados regula-
dores, tal como ya se ha explicado precedentemente. Los pro-
ductos de reacción pueden ser transformados en sus sales por
5 adición de amoníaco y/o bases nitrogenadas orgánicas fuertes,
tales como por ejemplo trimetilamina, trietanolamina, triiso-
propanolamina, diglicolamina, dietilamina, piperidina, mor-
folina, dietanolamina, N-dimetiletanolamina, N-metiletanola-
mina, etc. Como bases nitrogenadas orgánicas fuertes se deben
10 entender en este caso aminas secundarias o terciarias, que
en solución acuosa al 50% alcanzan al menos un valor de pH
de 9. En este caso no es necesario neutralizar totalmente los
grupos carboxilo del producto de reacción, sino que es sufi-
ciente añadir una cantidad de amina tal que los productos
15 sean al menos susceptibles de ser diluidos con agua. Es ven-
tajoso llevar a cabo la dilución con agua en presencia de -
los denominados disolventes hidrófilos. En calidad de tales
disolventes hidrófilos son apropiados: éteres del etilén-gli-
col, tales como etil-glicol, isopropil-glicol, butil-glicol,
20 y además éteres del dietilén-glicol, tales como dietilén-gli-
col-dietil-éter, dietilén-glicol-dimetil-éter y también alco-
holes, tales como metanol, etanol, propanoles, butanoles, bu-
tanol secundario, butanol terciario y también cetón-alcoho-
les, tales como diacetonaalcohol.

25 El invento concierne también a las nuevas resinas
sintéticas modificadas por vinilo susceptibles de ser diluí-
das con agua a base de poli-éteres, como tales, que se ob-

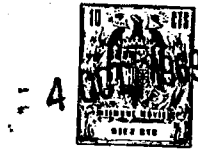


tienen según el procedimiento de acuerdo con el invento.

El invento concierne además a la utilización de las nuevas resinas de poliéter en aglutinantes o agentes de revestimiento susceptibles de ser diluídos con agua, en
5 calidad de aglutinante único o en mezcla con otros aglutinantes, para barnices de secado en estufa. Una utilización preferida de las nuevas resinas de poliéter consiste en el empleo en calidad de aglutinante único o en mezcla con -
10 otros aglutinantes, en masas de revestimiento susceptibles de ser depositadas electroforéticamente. Otra forma preferida de realización consiste en la utilización de las nuevas resinas sintéticas en calidad de aglutinantes para masas de revestimiento de secado en aire.

Las masas de revestimiento utilizadas de acuerdo con el invento pueden estar no pigmentadas o pigmentadas
15 y/o pueden contener materiales de carga. Pueden ser aplicadas, por ejemplo, sobre madera, hormigón, mamposteria, enlucidos, o también sobre hierro y acero, así como también sobre metales no férreos, con o sin tratamiento previo, tal
20 como pasivación, fosfatación, tratamiento electroquímico, zincado, estañado u otras metalizaciones según diferentes procedimientos, incluido el modo de aplicación electroforético. Pigmentos y/o materiales de carga son, por ejemplo -
25 sin limitar a ellos el invento - rojo de óxido de hierro, negro de humo, silicocromato de plomo, cromato de estroncio, blanco fijo(barita), tipos de barita reducidos a tamaños de micras, microtalco, creta coloidal, tierra de diatomeas, caolín, dióxido de titanio, óxido de cromo y otros.

La utilización de pigmentos fuertemente básicos,



tales como óxido de zinc, cromato de zinc, carbonato de plomo, sulfato de plomo básico, minio, plumbato de calcio, precisa una comprobación exacta. Estos pigmentos pueden tender al espesamiento o a la precipitación. Los aglutinantes utilizados de acuerdo con el invento pueden ser secados en estufa a temperatura elevada. En el caso de la utilización en calidad de barnices de secado en estufa puede ser ventajosa una adición a la mezcla de productos de condensación con aldehido de bajo peso molecular, solubles en agua o al menos hidrófilos, por ejemplo resoles fenólicos y/o productos de condensación formadores de aminoplastos. El mezclado de los nuevos poliéteres solubles en agua con productos de condensación termoendurecibles al menos hidrófilos, de peso molecular relativamente bajo, tales como productos de reacción formadores de aminoplastos y/o resoles fenólicos y/o resoles fenólicos esterificados, produce una mayor reticulación del agente de revestimiento secado en estufa y con ello una mejora adicional de sus propiedades para la técnica de barnices, tales como dureza, brillo, protección contra la corrosión y similares.

Como productos de condensación hidrófilos termoendurecibles se deben entender también los productos de condensación que, solamente calentados, alcanzan un estado de peso molecular relativamente alto, pero todavía no infusible. Tampoco es indispensablemente necesario que los productos de condensación añadidos a la mezcla muestren por si solos solubilidad en agua. Solamente es necesario que su caracter



hidrófilo sea suficiente para proporcionar suficiente compatibilidad en combinación con las nuevas resinas ácidas de poliéster solubles en agua que eventualmente actúan plastificando, es decir que las películas de barniz transparentes secadas en estufa deben ser homogéneas, y en los agentes de revestimiento acuosos no debe tener lugar incluso en la concentración de tratamiento ninguna separación de las porciones de aglutinante.

Ejemplos de productos de condensación de bajo peso molecular, hidrófilos, termoendurecibles, apropiados son fenol-alcoholes y fenol-polialcoholes, es decir productos todavía de bajo peso molecular, obtenidos por condensación de fenoles monovalentes o polivalentes con aldehidos, tales como formaldehido, acetaldehido, crotonaldehido, acroleína, benzaldehido, furfural, etc., o compuestos que proporcionan formaldehido tales como paraformaldehido, paraldehido, trioximetileno. El aldehido preferido es formaldehido o un compuesto que proporciona formaldehido que se obtiene de modo conocido en medio alcalino, tal como por ejemplo hexametiléntetramina. En calidad de fenoles son apropiados fenol, fenoles sustituidos en posiciones orto, orto', pero susceptibles de condensarse con formaldehido, tales como cresol o xilenol. Son muy bien apropiados fenoles que se obtienen a partir de alcoholfenoles tales como propilfenol, butilfenol y especialmente para-ter-butil fenol. Además son apropiados resoles de fenoles dinucleares tales como difenol y bisfenol A. Especialmente son apropiados los resoles a base



de bisfenol A, que por cada mol de bisfenol A contienen
adicionados 1,75 a 2,5 moles de formaldehido. Se pueden uti
lizar también muy bien, en calidad de resoles, ácidos fenol
carboxílicos, que se han obtenido por condensación de for
maldehido o compuestos que proporcionan formaldehido con -
5 ácidos fenolcarboxílicos apropiados. Entre los ácidos fenol
carboxílicos susceptibles de ser condensados con formalde
hido corresponde un lugar preferente al ácido 4,4-bis-(4-
hidroxifenil)-valeriánico. Los resultados más favorables se
10 obtienen también en este caso cuando, con cada mol de ácido
carboxílico, están combinados 1,75 a 2,5 moles de formalde
hido. La preparación de otros resoles de ácido fenolcarbo
xílico apropiados está descrita por ejemplo en la DAS alema
na número 1.113.775. Los resoles de ácido fenolcarboxílico,
15 especialmente los que son a base del ácido 4,4-bis-(4-hidro
xifenil)-valeriánico, son muy bien apropiados para la combi
nación para formar los productos de acuerdo con el invento
que están indicados para la utilización según el invento en
calidad de masas de revestimiento susceptibles de ser deposi
20 tadas electroforéticamente y aglutinantes para barnices. Es
muy ventajoso que al menos una parte de los productos de
condensación con formaldehido esté eterificada con alcoholes
alifáticos monovalentes inferiores con 1 a 4 átomos de carbo
no, tales como etanol, metanol, propanoles y butanoles. Re
25 soles fenólicos susceptibles de ser diluidos con agua pre
feridos son aquellos que se obtuvieron por reacción de pro
ductos de condensación de fenol y aldehidos, eterificados



con alcohol, con ácidos mono-oxicarboxílicos o dioxicarboxílicos alifáticos o sus ésteres, y están descritos en la solicitud de patente alemana P. 17 45 353.1.

5 En calidad de productos de condensación formadores de aminoplastos, de bajo peso molecular, hidrófilos y termoendurecibles, sirven productos de reacción con aldehido de los compuestos susceptibles de ser hechos reaccionar con aldehidos, tales como urea, etilén-urea, diciandiamida y aminotriazinas, tales como melamina, benzoguanamina, acetoguanamina y formoguanamina. Los compuestos precedentemen
10 te citados pueden ser hechos reaccionar con aldehidos, tales como formaldehido, acetaldehido, crotonaldehido, acroleína, benzaldehido, furfural, etc. En calidad de aldehidos se deben entender también compuestos formadores de aldehido, tales como peraformaldehido, paraldehido y trioximetileno. El
15 aldehido preferido es formaldehido; compuestos que se combinan con aldehido preferidos son melamina y urea. La reacción se lleva a cabo en las proporciones molares usuales, por ejemplo en el caso de resinas de urea en una proporción
20 molar de formaldehido usual de 1:1,5 a 1,4 y en el caso de resinas de melamina en una proporción molar de formaldehido de 1:1,5 a 1,6. Los productos de condensación formadores de aminoplastos se emplean preferiblemente en forma parcialmente o totalmente alcoholada o modificada con alcohol. Se han
25 acreditado bien en el caso presente también los productos de esterificación de los semiésteres inferiores del glicol y del diglicol, tales como etilglicol, etildiglicol, con la



metilolmelamina, tal como ya se han descrito en la memoria
de patente austriaca 180.407. El lugar más preferente lo -
tienen los productos de condensación de bajo peso molecular
de melamina con formaldehído en una proporción de melamina/
5 formaldehído de 1:4 a 1:6, que han sido eterificados con me-
tanol casi totalmente. También son apropiados éteres parcial-
mente eterificados con ácidos dicarboxílicos de compuestos
de polimetilol que contienen nitrógeno, tal como se obtienen
por ejemplo por transesterificación de hexametoximelamina -
10 con ácido adípico.

Se emplean de modo especialmente preferido los pro-
ductos de condensación de resinas de melamina susceptibles
de ser diluídos con agua que se han obtenido por reacción
con calentamiento con ésteres de ácidos hidroxicarboxílicos
15 alifáticos, con productos de condensación de formaldehído
y aminotriazina eterificados con alcohol, que contienen al
menos 1 mol de radical alcohólico volátil en el enlace éter,
y que han sido descritos en la solicitudes de patente ale-
manas R 44.295 IVd/12 p, R 45.194 IVd/12 p, R.45.195 IVd/12p,
20 R 45.196 IVd/12 p y R 45.852 IVd/12 p, que están presentes
como impresos publicados como certificados de prioridad pa-
ra la memoria de patente francesa 1.544.219.

Preferiblemente se emplean combinaciones con las
nuevas resinas de ácido poliéstercarboxílico, en las cuales
25 están contenidos productos de condensación formadores de
aminoplastos o de fenoplastos en cantidades de 10 a 30% en
peso, referido al contenido de material sólido.



Para el procedimiento de aplicación electroforé-
rico es ventajoso que no solo se añadan a la mezcla los pro-
ductos de condensación termoendurecibles del tipo ya indica-
do precedentemente, es decir fenoplastos y/o aminoplastos,
5 sinó que se someta a los componentes a una reacción. La reac-
ción, que puede ser designada como pre-condensación, tiene
lugar generalmente a temperaturas de 100 a 150°C, debiendo
se cuidar en lo posible, mediante conducción apropiada de
la reacción, que no tenga lugar una esterificación de los
10 componentes sinó en lo posible una polieterificación. Una
conducción apropiada de la reacción consiste por ejemplo en
realizar la reacción de los componentes en presencia de un
catalizador ácido, tal como ácidos fosfóricos, ácido para-
tolueno-sulfónico o ácido benzoico, a temperaturas entre
15 100 y 150°C. En este caso se hace cesar inmediatamente el
calentamiento cuando el índice de acidez ha disminuido en
aproximadamente 10 unidades, comparado con el valor inicial
del índice de acidez de la mezcla de reacción. Esto se pue-
de lograr preferiblemente empleando en calidad de fenoplas-
20 tos y/o de aminoplastos productos de condensación termo-
endurecibles hidrófilos eterificados. Con el fin de obtener
una trans-eterificación suficiente, también es ventajoso
llevar a cabo la reacción bajo vacío.

Los barnices de secado en estufa combinados pue-
den ser aplicados sobre los objetos a barnizar empleando
25 los métodos usuales; son apropiados sobre todo para barni-
zar chapas. En este caso, una ventaja especial de los bar-



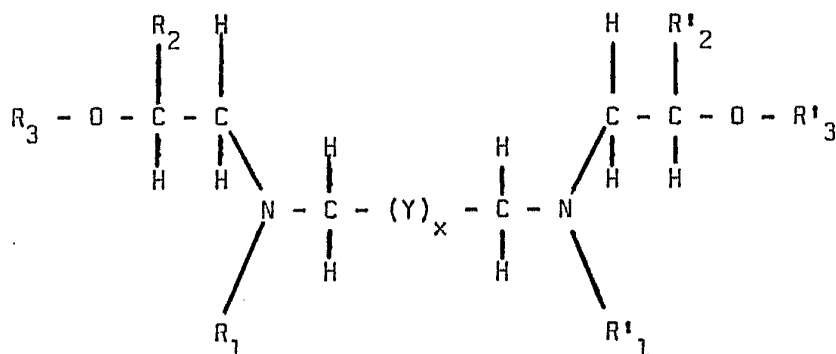
nices es que pueden ser depositados también, según el procedimiento de electroforesis, sobre las chapas. El secado en estufa de los barnices puede tener lugar a temperaturas de aproximadamente 80 a 200°C, preferiblemente de aproximadamente 100 a 180°C, y dependiendo de la temperatura de secado en estufa en un intervalo de tiempo de aproximadamente 10 a 80 minutos, preferiblemente de aproximadamente 20 a 60 minutos.

Los barnices pueden contener eventualmente, y prácticamente en todos los casos, ventajosamente en calidad de un componente adicional, al menos una resina adicional usual en los barnices de secado en estufa susceptibles de ser diluïdos con agua en cuestión, soluble en el sistema de barniz, diferente de la resina de poliéster, habiéndose de tener en cuenta la compatibilidad en la elección del tipo y la cantidad.

En el caso de la utilización de las combinaciones de resinas de acuerdo con el invento en calidad de aglutinante para barnices de secado en estufa, influye ventajosamente una adición de compuestos que contienen grupos hidroxilo, especialmente de aminas que contienen grupos hidroxilo, preferiblemente poliaminas. En una forma de realización especial, los agentes de revestimiento de acuerdo con el invento contienen, en calidad de bases nitrogenadas orgánicas fuertes, al menos un compuesto según la fórmula general

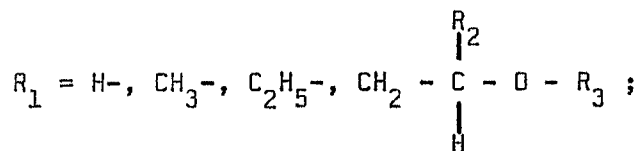
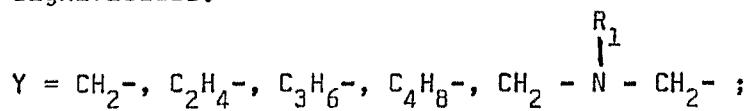


5

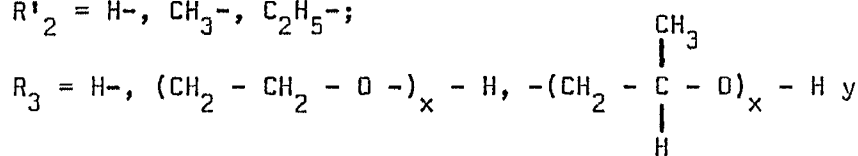
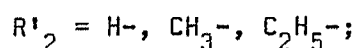
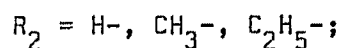
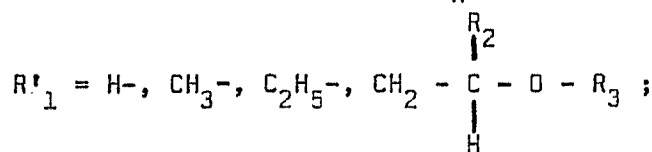


teniendo los sustituyentes y los símbolos los siguientes significados.

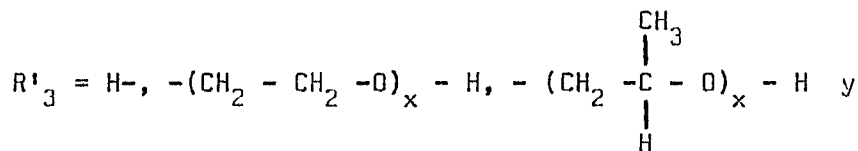
10



15



20



x = Cero o un número entero entre 1 y 6.

25

Se prefieren las polihidroxipoliaminas de acuerdo con la fórmula general precedente que están caracterizadas por sustitución total de los átomos de hidrógeno de poliaminas por el radical 2-hidroxipropilo, especialmente las -



5 polihidroxipoliaminas obtenidas por reacción total con ago-
tamiento de dietilentriamina y dietilentetramina con óxido
de propileno. La preparación de las polihidroxipoliaminas
citadas precedentemente está descrita en la memoria de paten
te francesa 1.497.222.

10 Los poliéteres modificados por vinilo de acuerdo
con el invento pueden ser empleados también para la prepara
ción de barnices de secado en aire. En este caso, es neces^a
rio hacer secantes a los barnices. En calidad de agentes se
cantes son apropiados los compuestos de cobalto, plomo, manga
neso, etc., conocidos específicamente para la fabricación de
barnices. Se prefieren los que son dispersables en agua.

15 Los barnices de secado en aire pueden contener -
eventualmente, y prácticamente en todos los casos, ventajo-
samente en calidad de un componente adicional, al menos una
resina adicional usual en los barnices de secado en aire -
susceptibles de ser diluídos en agua en cuestión, soluble
en el sistema de barniz, diferente de la resina de ácido car
boxílico que se seca por oxidación, habiéndose de tener en
20 cuenta la compatibilidad en la elección del tipo y de la -
cantidad.

25 En algunos casos se ha mostrado conveniente mez-
clar los poliéteres modificados por vinilo susceptibles de
ser diluídos con agua de acuerdo con el invento, con disper
siones a base de copolímeros de estireno y butadieno, homo-
polímeros de acetato de vinilo y copolímeros de acetato de
vinilo así como copolímeros de acrilato puros, solos o en -



mezcla. Las proporciones cuantitativas entre dispersión y masas de revestimiento de acuerdo con el invento pueden ascender a 5 a 95 o 95 a 5% en peso.

EJEMPLO 1:

5 260 g de alcohol graso de soja y 0,6 g de una solución al 40% de trifluoruro de boro en éter son disueltos en 150 g de dioxano. A esto se añade gota a gota, a 80°C, la solución de 280 g de una resina epoxídica con el peso equivalente de epóxido de 240 a 290, con una viscosidad de 500
10 a 100 cP, medida al 70% en butil-glicol a 25°C y un índice de refracción de 1,5830, que se obtuvo de manera conocida por condensación de bisfenol A con epiclorhidrina, en 150 g de dioxano. Después de terminar la adición, la mezcla es mantenida a 80°C todavía durante una hora. El dioxano es eliminado a continuación por destilación en vacío. Al residuo se
15 añade gota a gota a 150°C durante 2,5 horas una mezcla de 127 g de estireno, 33 g de ácido acrílico, 6 g de peróxido de di-ter-butilo y 6 g de laurilmercaptano. Después de terminar la adición, la mezcla es mantenida a 150°C hasta que
20 se ha alcanzado un porcentaje de cuerpos sólidos de 98% en peso. El resto de los monómeros que no han reaccionado es eliminado a continuación por destilación en vacío. El producto tiene una viscosidad de 250 cP, medida a 1:1 en butil-glicol a 20°C, y un índice de acidez de 32. Es diluido con
25 isopropil-glicol hasta un contenido de cuerpos sólidos de 80% en peso. La resina neutralizada con trietilamina es ilimi-



tadamente diluible con agua. La resina es apropiada como aglutinante único para el modo de aplicación electroforético.

EJEMPLO 2:

5 250 g de alcohol graso de aceite de linaza y 210
g de la resina epoxídica descrita en el Ejemplo 1 son mez-
clados entre si. A esto se añade a 40°C una solución de -
0,6 g de una solución al 40% de trifluoruro de boro en éter,
en 30 g de alcohol de aceite de linaza. La mezcla es mante-
10 nida después durante 2 horas a 80°C. Al producto resultante
se añade gota a gota, a 150°C, durante 2,5 horas, una mezcla
de 122 g de estireno, 32 g de ácido acrílico, 5,8 g de peróxido
de di-ter-butilo y 7,7 g de laurilmercaptano. Después,
la mezcla es mantenida a 150°C hasta que el contenido de cuer-
15 pos sólidos ha llegado a 98% en peso. El resto de los monó-
meros que no han reaccionado es eliminado a continuación por
destilación en vacío. El producto tiene una viscosidad de -
150 cP, medida a 1:1 en butil-glicol a 20°C, y un índice de
acidez de 30. Se diluye con isopropilglicol hasta un conte-
20 nido de cuerpos sólidos de 80% en peso. La resina neutrali-
zada con trietilamina es ilimitadamente diluible con agua.

EJEMPLO 3:

25 250 g de alcohol de aceite de linaza y 210 g de
la resina epoxídica descrita en el Ejemplo 1 son mezclados
entre si. A esto se añade a 40°C una solución de 0,6 g de



una solución al 40% de trifluoruro de boro en éter, en 30 g de alcohol de aceite de linaza. La mezcla es mantenida después durante 2 horas a 80°C. Al producto de reacción se añade gota a gota a continuación una mezcla de 272 g de vi
5 nil-tolueno, 68,5 de ácido acrílico, 9,8 g de peróxido de di-ter-butilo y 9,8 g de lauril-mercaptano a 150°C durante 3 horas. Después, la mezcla de reacción es mantenida a 150°C hasta que el contenido de cuerpos sólidos haya llegado a 98% en peso. El resto de los monómeros que no han reaccionado
10 es eliminado por destilación en vacío. El producto es diluído con butil-glicol a un contenido de cuerpos sólidos de 70% en peso.

EJEMPLO 4:

La resina obtenida según el Ejemplo 3 es neutrali
15 zada con solución concentrada de amoníaco y es diluída con agua hasta un contenido de cuerpos sólidos de 40% en peso. La solución es hecha secante con un agente secante de cobal
to (Cyclodex), con 0,1% en peso de cobalto, calculado con relación a resina sólida. Una película extendida sobre una
20 placa de vidrio con un espesor de capa de 90 μ está seca pa
ra polvo en el espacio de dos horas. La masa de revestimien
to es extraordinariamente bien apropiada en estado pigmen
tado para imprimaciones de protección contra la corrosión,
y se caracteriza por una gran estabilidad contra la niebla
25 de pulverización salina. El valor de pH de la solución de aplicación es de 9,5. Después de almacenar durante 21 días a 50°C, el valor del pH era de 9,4. Las propiedades de seca-



do del producto no se habían modificado durante este periodo de tiempo.

EJEMPLO 5:

250 g de alcohol de aceite de linaza y 210 g de la
5 resina epoxídica descrita en el Ejemplo 1 son mezclados entre sí. A esto se añade a 40°C una solución de 0,6 g de solución al 40% de trifluoruro de boro en éter en 30 g de alcohol de aceite de linaza. La mezcla es mantenida a continuación durante 2 horas a 80°C. A este producto de reacción se
10 añaden 68,6 g de ácido fumárico. Después se añade gota a gota a 150°C durante 3 horas una mezcla de 272 g de viniltolueno, 9,8 g de peróxido de di-ter-butilo y 9,8 g de laurilmercaptano. La carga es mantenida a continuación a 150°C hasta que el contenido de cuerpos sólidos ha llegado a 98% en peso. En este caso la resina se debe de volver transparente. La resina
15 tiene un índice de acidez de 48 y una viscosidad de 800 cP medida al 1:1 en butilglicol a 20°C. Se diluye con butilglicol hasta un contenido de cuerpos sólidos de 70% en peso y es apropiada en calidad de aglutinante único para agentes de revestimiento de secado en aire.
20

EJEMPLO 6:

250 g de alcohol de aceite de linaza y 160 g de una
resina epoxídica con un equivalente de epóxido entre 180 y
190, una viscosidad de 6000 a 10.000 cP, medida a 25°C, y un
25 índice de refracción de 1,5710, que se obtuvo de manera conocida por condensación de epiclorhidrina con bisfenol A, son



mezclados entre si. A esto se añade a 40°C la solución de
0,6 g de una solución etérica al 40% de trifluoruro de bo-
ro en 30 g de alcohol de aceite de linaza. La mezcla es man-
tenida después durante 2 horas a 80°C. A este producto de
5 reacción se añaden 90 g de monometil-éster de ácido malei-
co. Después, se añade gota a gota a 150°C una mezcla de 21,6
g de estireno, 8 g de peróxido de di-ter-butilo y 8 g de
laurilmercaptano. La carga es mantenida a 150°C hasta que
el contenido de cuerpos sólidos ha llegado a 98% en peso. Los
10 monómeros que no han reaccionado son eliminados por destila-
ción en vacío. La resina transparente tiene una viscosidad
de 500 cP, medida a 20°C al 1:1 en butilglicol. Es ilimita-
damente diluible con agua en forma neutralizada y es apropia-
da en calidad de aglutinante único para masas de revesti-
15 miento de secado en aire.

EJEMPLO 7:

La resina obtenida de acuerdo con el Ejemplo 1 es
mezclada con el ácido resina fenólica-éter-carboxílico des-
crito en los documentos no publicados de la solicitud de pa-
20 tente alemana P. 17. 45 353.1, Ejemplo 2, en la proporción
7:3, referido a los cuerpos sólidos. La preparación del -
ácido resina fenólica-carboxílico es descrita nuevamente a
continuación. La mezcla de resina es neutralizada con trieti-
lamina y es diluida con agua hasta un contenido de cuerpos
25 sólidos de 40% en peso. La pasta es triturada a continuación
en un molino de bolas cerámico con dióxido de titanio, Kronos
RN 59 (Titangesellschaft), de tal manera que la proporción



de pigmento y aglutinante es de 0,5:1. A continuación la pasta es diluída con agua hasta un contenido de cuerpos sólidos de 10% en peso. La solución es cargada en una cubeta de acero de 10 x 10 x 18 cm, y en ella se recubren chapas de acero pasivadas (Bonder 1024 Metallgesellschaft) por aplicación de una tensión eléctrica continua a 110 voltios. Las chapas son secadas en estufa a continuación durante 30 minutos a 170°C, y resultan revestimientos resistentes, extraordinariamente duros.

5

10 Preparación del resol fenólico eterificado.

686,5 g de resol para-ter-butil fenólico son deshidratados en vacío a 90°C y después se añaden 1650,0 g de n-butanol y 835,0 g de tolueno. La mezcla es calentada hasta ebullición y el agua es eliminada por destilación azeótropa, siendo devuelta la mezcla de disolventes al recipiente de reacción. Después de eliminar aproximadamente 40 g de agua, se añaden 8,0 g de ácido fosfórico al 85%, y se continúa la destilación azeótropa hasta que ya no pasa por destilación nada de agua. Después, el ácido es neutralizado con hidróxido de calcio añadido en forma sólida. El producto es concentrado en vacío hasta una temperatura de 110°C y después es filtrado. El contenido de cuerpos sólidos asciende a 92% en peso.

15

20

Preparación del ácido resina fenólica-carboxílico.

340 g de resol fenólico eterificado, obtenido tal como se describe precedentemente, se mezclan con 70 g de ácido dimetilolpropiónico y se calientan bajo vacío entre 150 y

25



160°C y se mantienen a esta temperatura hasta que han pasado por destilación aproximadamente 100 g de destilado (butanol). El producto tiene entonces una viscosidad de 150 cP, medida al 1:1 en butil-glicol a 20°C y un índice de acidez de 90.

5

El producto es diluído con isopropilglicol hasta un contenido de cuerpos sólidos de 80%. La resina neutralizada es ilimitadamente diluible con agua a pH 8,5.

EJEMPLO 8:

10

La resina obtenida de acuerdo con el Ejemplo 1 es mezclada con una resina de melamina aniónica de acuerdo con el Ejemplo 2, tal como se describe en el certificado de prioridad publicado de la memoria de patente francesa 1.544.219, es decir en la solicitud de patente alemana R 45.195 IVd/12p, en la proporción 8:2. Esta mezcla, tal como se describe en el Ejemplo 7 de este invento, es pigmentada e igualmente tal como se describe allí, es depositada electroforéticamente. Las chapas son secadas en estufa a 150°C durante 30 minutos. Resultan revestimientos duros relativamente brillantes de tono claro.

15

20

Preparación de la resina de melamina aniónica.

25

390 g de hexametoximetilmelamina, 150 g de n-butanol y 140 g de éster butílico del ácido glicólico son mezclados, y se añaden en calidad de catalizador 0,1 g de ácido para-toluen-sulfónico. La mezcla es calentada a 100-110°C hasta que ya no pasa por destilación nada de destilado más.



A continuación se aplica vacío y se separa por destilación la porción que no ha reaccionado de alcohol y de éster. A continuación se añaden 100 ml de NaOH 5 N y 100 ml de agua. Se calienta a ebullición a reflujo durante una hora. Después se elimina el agua, con benceno en calidad de agente de -
5 arrastre, por destilación azeótropa. Después se separa el benceno por destilación bajo vacío y se añade a la mezcla una solución de 30 g de ácido oxálico en 100 g de acetona a 30°C. Se agita bien a fondo y después de filtra. Luego se
10 neutraliza la resina con trietilamina. Esta es ilimitadamente diluible con agua y puede ser utilizada para el barnizado electroforético.

EJEMPLO 9:

15 Se preparan 160 g de la resina descrita en el Ejemplo 3, pero en este caso la resina no es diluída con butilglicol tal como se describe allí, sino que se añaden 43,5 g del resol fenólico esterificado cuya preparación está descrita en
el Ejemplo 7. Se añade 1 g de una solución isobutanólica al
20 40% de ácido fosfórico al 80%, y la mezcla es calentada a 140°C bajo vacío y es mantenida a esta temperatura hasta que el índice de acidez ha llegado a aproximadamente 42, y la viscosidad asciende a 150 cP, medida al 1:1 en butil-glicol a
25 20°C. La resina es diluída después a 80% con diacetonaalcohol y es neutralizada con diisopropanolamina a un valor de pH de aproximadamente 8. Es apropiada como aglutinante único para el barnizado electroforético.



EJEMPLO 10:

La combinación de resinas descrita en el Ejemplo 9 es neutralizada con N, N, N', N' -tetraquis-(2-hidroxi-
propil) etilendiamina, en lugar de con diisopropanolamina. La resina
5 es bien apropiada para imprimaciones por pulverización y pue
de ser secada en estufa, sin exsudaciones, en capas gruesas.

EJEMPLO 11:

Se preparan 160 g de la resina descrita en el Ejem-
plo 5, pero la resina no es diluída con butilglicol tal como
10 se describe allí, sino que se añaden a la mezcla 40 g de he-
xametoximetilmelamina. Se añaden 0,1 g de ácido paratoluen-sul-
fónico y se calienta la mezcla bajo vacío a 120°C. Tan pronto
ha disminuído el índice de acidez a 35, la resina es diluída
con isopropil-glicol a un contenido de cuerpos sólidos de 80%
15 y es neutralizada con diisopropanolamina. La resina es apropia-
da para el barnizado electroforético con el fin de lograr re-
vestimientos de color claro.

EJEMPLO 12:

740 g de una resina epoxidica con un peso equiva-
lente de epóxido de 370 a 440 y un punto de reblandecimiento
20 de 52 a 56°C, que se obtuvo de manera conocida haciendo reac-
cionar epiclorhidrina con bisfenol A, son disueltos en 1200 g
de alcohol alílico. A esto se añade a 80°C una mezcla de 280 g
de alcohol alílico y de 2 g de una solución etérica al 40%
25 de trifluoruro de boro. Se calienta a ebullición durante una



hora bajo reflujo. Después se elimina por destilación bajo vacío el alcohol alílico que no ha reaccionado. 100 g de producto de reacción son mezclados con 260 g de estireno, 40 g de ácido acrílico y 120 g de acrilato de 2-etilhexilo. Después se añaden 250 g de butanol. A continuación se añade gradualmente a 110°C en el transcurso de dos horas una mezcla de 36 g de hidroperóxido de cumeno, 30 g de laurilmercaptano y 25 g de butanol. Se mantiene la mezcla de reacción a 110°C hasta que el contenido de cuerpos sólidos ha llegado a aproximadamente 68%. A continuación el butanol es eliminado por destilación en vacío. Esta resina así obtenida es mezclada entonces en la proporción 8:2 con hexametoximetilmelamina y para la reacción es mantenida durante 1 hora a 100°C. La resina presente en forma de condensado previo es diluida a continuación con isopropilglicol a un contenido de cuerpos sólidos de 70% y es apropiada después de su neutralización con trietilamina en calidad de aglutinante para revestimientos, que son aplicados por el procedimiento de aplicación electroforético.

20

EJEMPLO 13:

700 g de una resina epoxídica con un peso equivalente de epóxido de 240 a 290, una viscosidad de 500 a 100 cP medida al 70% en butilglicol a 25°C y con un índice de refracción de 1,5830, que se había obtenido de manera conocida por condensación de bisfenol A con epiclorhidrina, son disueltos en 1400 g de alcohol alílico. A esto se añade a 80°C una mezcla de 3,25 g de una solución etérica al 40% de trifluoro

25



ro de boro y 325 g de alcohol alílico. Se calienta a ebullición durante una hora bajo reflujo y se elimina a continuación por destilación bajo vacío el alcohol alílico que no ha reaccionado. 250 g del producto de reacción son disueltos en 107 g de butilglicol. A esto se añade a 130°C gradualmente, en el espacio de 2 horas, una mezcla de 44 g de estireno, 44 g de acrilato de 2-etilhexilo, 22 g de ácido acrílico, 8 g de peróxido de di-ter-butilo y 8 g de laurilmercaptano. Se mantiene la temperatura de reacción de 130°C hasta que se ha alcanzado el contenido de cuerpos sólidos de 78%. La resina presente como producto final es ilimitadamente diluible con agua después de su neutralización con trietilamina.

EJEMPLO 14:

400 g de la resina no neutralizada obtenida según el Ejemplo 13 son mezclados con 100 g del resol fenólico ete rificado descrito en el Ejemplo 7. Se mantiene la mezcla bajo aplicación de vacío, con el fin de reaccionar, durante una hora a 120°C. La resina presente como condensado previo es diluída a continuación con isoproglicol hasta un contenido de cuerpos sólidos de 80%. Después de su neutralización con una amina, es apropiada como aglutinante para revestimientos que son aplicados por el procedimiento de aplicación electroforético.

Las resinas descritas en los Ejemplos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 14 son apropiadas en alto grado para imprimaciones muy resistentes a la corrosión a aplicar electroforéticamente.



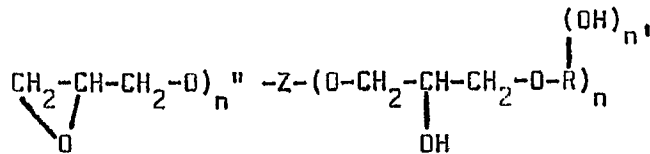
Sin embargo, las resinas que se pueden obtener según los ejemplos 1, 2, 3, 4, 5 y 6 pueden ser utilizadas también para aglutinantes para masas de revestimiento de secado en aire, que proporcionan revestimientos con propiedades muy resistentes a la corrosión. Las resinas descritas en los ejemplos 8, 11 y 12 son apropiadas en calidad de aglutinantes para la producción de revestimientos de colores claros a aplicar electrofóreticamente, con buenas propiedades de estabilidad.

N O T A

=====

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1.- Procedimiento para la preparación de resinas sintéticas modificadas por vinilo, susceptibles de ser diluidas con agua, a base de poliéteres, caracterizado porque se esterifican a) compuestos portadores de grupos epóxidos y eventualmente también de grupos hidroxilo con la fórmula general

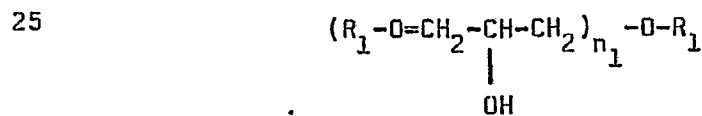


en que

I) Z es un radical alcohilo, acrilo, cicloalcohilo, cuando n es cero y n' es 1; o

II) Z significa un radical alcohileno, arileno, cicloalcohileno, cuando n y n' son 1 o cuando n es cero y n' es 2; o

III) Z significa el radical de la siguiente fórmula





en calidad de compuesto de partida, de los cuales a su vez se utilizan preferiblemente los poliéteres con un peso molecular entre aproximadamente 380 y aproximadamente 3500.

5 3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en calidad de alcoholes que - contienen dobles enlaces etilénicos se emplean en la etapa b) alcohol alílico, geraniol, farnesol, alcohol de soja, alcohol de aceite de linaza y otros alcoholes similares con 3 a 20 átomos de carbono.

10 4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la esterificación se lleva a cabo por calentamiento, preferiblemente en presencia de catalizadores, de tal manera que siempre los grupos hidroxilo de - los monoalcoholes insaturados están presentes en exceso con relación a los grupos epóxido de los compuestos portadores de grupos epóxido.

15 5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la esterificación se lleva a cabo por calentamiento de los componentes a y b a temperaturas de aproximadamente 40 a 150°C, prefiriéndose el margen de - temperaturas de 60 a 120°C.

20 6.-Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la etapa c en calidad de - otros compuestos vinílicos o vinilidénicos se emplean acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 25 2-hidroxipropilo, así como estireno, α -metilestireno y vinil tolueno, solos o en mezcla.



7.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en calidad de monómero portador de grupos carboxilo se emplean en la etapa c ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido cinámico, ácido β -benzoil acrílico, ácido crotónico, además ácidos policarboxílicos α, β -etilénicamente insaturados o sus anhídridos siempre que ellos sean capaces de formarlos, tales como ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido metacónico, ácido aconítico o monoésteres de los ácidos policarboxílicos antes citados con monoalcoholes de cadena recta saturados con 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente metanol, monometil-éster de ácido maleico, ácidos sustituidos por halógeno, tales como ácido cloromaleico y similares; entre los ácidos carboxílicos α, β -etilénicamente insaturados preferidos, se cuentan ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido de ácido maleico, ácido maleico y ácido fumárico.

8.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE RESINAS SINTETICAS MODIFICADAS POR VINILO SUSCEPTIBLES DE SER DILUIDAS CON AGUA, A BASE DE POLIETERES".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de treinta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, [4 OCT. 1969

Juan