

SECCION TECNICA  
REGISTRACION S. R. C.  
E. 08  
9

P.- 44.820  
Dr. LG/Her  
P19 24 577.3

379632

**Memoria descriptiva**

13 J



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de REICHHOLD-ALBERT-CHEMIE AG.

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Inversstrasse 57, Hamburgo, República Federal Alemana

por "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE RESINAS DE POLIESTERES POR REACCION EN VARIAS ETAPAS DE POLIMEROS DE BAJO PESO MOLECULAR" (Clase Internacional C08g)



El presente invento concierne a un procedimiento de preparación en varias etapas de resinas de poliéster por reacción de polímeros de pequeño peso molecular que contienen grupos carboxilo, y constituidos preferentemente por telómeros, con a) polialcoholes C<sub>2</sub> a C<sub>14</sub>,  
5 b) ácidos monocarboxílicos C<sub>6</sub> a C<sub>25</sub> y c) un compuesto mono-epoxídico de C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>.

La expresión "grupos carboxilo" empleada aquí y en lo que sigue designa también los grupos anhídrido e, igualmente, el término "anhídridos" se refiere a  
10 los anhídridos carboxílicos.

Tal como ya se sabe, se pueden preparar resinas de poliéster a base de copolímeros de pequeño peso molecular, es decir "copolímeros bajos" que contienen grupos  
15 pos anhídrido por esterificación conjunta con ácidos grasos de cadena larga que tienen hasta 20 átomos de carbono, así como de polialcoholes; estas resinas se utilizan como aglutinantes de secado al aire y de endurecimiento en caliente para barnices. Se emplean entonces con la mayor  
20 frecuencia, a título de copolímeros que contienen grupos anhídrido, los de anhídrido maleico e hidrocarburos vinil-aromáticos, que son transformados en poliésteres por procedimientos conocidos, a alta temperatura y con eliminación de agua.

Un inconveniente importante de estos procedimientos conocidos es, no obstante, el siguiente: se produce con frecuencia, cuando se constituye el poliéster,  
25 una formación indeseable de geles que conduce a productos prácticamente inutilizables. Esto es provocado por una elevada fundionalidad ácida de los copolímeros, por ejem-  
30



plo por su elevado contenido de grupos carboxilo o anhídrido libres. Por lo tanto, es imposible esterificarlos completamente a causa de su gelificación prematura. Para preparar policondensados libres de gel, es necesario interrumpir la esterificación mientras que los índices de acidez remanentes son todavía grandes, por ejemplo superiores a 40.

Los poliésteres así obtenidos se conservan mal a causa de su elevado índice de acidez. Por razón de este elevado índice, no se pueden combinar para endurecerse a temperatura elevada más que con resinas sintéticas endurecibles bastante poco reactivas, por ejemplo con resinas de melamina, tales como hexametoximelamina, o con resinas epoxídicas especialmente a base de epíclorhidrina y de difenilolalcanos y más especialmente de difenilolpropano, así como eventualmente en solución acuosa. Es necesario por lo tanto tener elevadas temperaturas de secado en estufa para obtener un endurecimiento completo. Con aglutinantes para barnices de secado al aire, se excluyen totalmente los elevados índices de acidez por razón de la compatibilidad con ciertos pigmentos, por ejemplo blanco de zinc. El elevado contenido ácido provoca, en efecto, la formación de jabones de zinc a partir de su óxido, lo cual entraña un aumento del espesamiento de la resina. Los policondensados descritos, cuyo residuo tiene un elevado índice de acidez, son por lo tanto impropios para la producción de barnices de secado al aire.

No se puede llegar a una esterificación completa hasta índices de acidez remanentes del orden de 5 a 25, es decir los que se desean por ejemplo para resinas



13 J

alcoídicas termoendurecibles y de secado al aire, por los procedimientos conocidos y sin gelificación prematura, más que manteniendo pequeña la proporción de grupos ácidos o anhídridos en los copolímeros empleados que contienen los anhídridos. Se puede por ejemplo no utilizar más que copolímeros de hidrocarburos vinilaromáticos y de anhídrido maleico cuya proporción ponderal de este anhídrido no pase de 20%. Para preparar copolímeros bajos con pequeños contenidos de anhídrido maleico, es necesario recurrir por el contrario a procedimientos muy complicados, dado que este anhídrido se copolimeriza con los hidrocarburos vinilaromáticos preferentemente en la proporción 1:1, es decir proporcionando copolímeros con elevada funcionalidad ácida.

Los procedimientos conocidos tienen como otro inconveniente el hecho de que, en las condiciones de reacción habituales para las resinas de poliéster, por ejemplo a 180 hasta 280°C, no hay reacción con formación de ésteres más que de una pequeña porción de los grupos de anhídrido existentes con los polioles. La pequeña porción de grupos reaccionantes ya puede ser evidentemente suficiente para formar un gel, tal como se acaba de describir. Como consecuencia de la disposición espacial desfavorable para una reacción en la molécula de polímeros bajos, una gran porción de los grupos anhídrido permanece inalterada. Por otra parte, enlaces éster, ya formados en las condiciones de reacción, se reconstituyen para formar anhídridos, más estables. Por lo tanto, es posible que cantidades grandes de polímeros bajos no sean incorporadas químicamente de ningún modo en las resinas de poliés-



ter, sino que se presentan junto a ellas sin ser modificadas, bajo forma de mezcla física. No obstante, porciones grandes de polímeros no combinados químicamente no son deseables en las resinas de poliéster terminadas o en las pinturas y revestimientos producidos con ellas, a causa de la falta de compatibilidad, de resistencia a los agentes químicos y de estabilidad al almacenamiento.

Por consiguiente, utilizando polímeros de pequeño peso molecular que contienen grupos carboxilo, anhídrido o de ambos tipos a la vez, se busca preparar resinas de poliéster modificadas con ácidos grasos, exentas de gel y que tienen índices de acidez inferiores a 25, en las que los polímeros estarán químicamente incorporados de modo completo en la constitución del poliéster.

Según el invento, se llega a ello de manera simple haciendo reaccionar en una primera etapa los grupos carboxilo de los polímeros en presencia de polialcoholes a) y del compuesto monoepoxídico c), y haciendo reaccionar después en una segunda etapa los productos obtenidos con los ácidos b) y con ácidos policarboxílicos d) de C<sub>2</sub> a C<sub>16</sub>, preferentemente de C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub>, en un orden cualquiera o bien simultáneamente, o utilizando para la reacción de la primera etapa, en lugar de los polialcoholes a), productos de reacción de estos alcoholes y de los ácidos monocarboxílicos b), presentando estos productos de reacción un índice de acidez inferior a 5, no efectuándose la reacción entonces en la segunda etapa más que con los ácidos policarboxílicos d), y endureciendo eventualmente los productos así obtenidos en una tercera etapa.



Por la expresión "ácidos policarboxílicos" se designan también los anhídridos de estos ácidos. Los ácidos policarboxílicos considerados pueden ser saturados u olefinicamente insaturados. Se ve así aparecer sorprendentemente en la primera etapa al cabo de poco tiempo, en condiciones bastante moderadas, productos intermedios prácticamente desprovistos de grupos carboxilo y anhídrido.

La reacción de los polímeros bajos con el compuesto monoepoxídico y los polioles puede tener lugar en medio fundido o en solución en un disolvente inerte a elevada temperatura, por ejemplo del orden de 80 a 150°C, eventualmente con intervención de un catalizador. El polímero es mezclado normalmente con el poliol o una mezcla de polioles, así como eventualmente el catalizador con el disolvente, dando soluciones por ejemplo con un contenido de 60 a 95% de sustancia sólida, y se añade progresivamente el compuesto monoepoxídico a esta mezcla, en general a 80 hasta 200°C y, preferentemente, a 100 hasta 140°C. La mezcla de reacción es mantenida a continuación todavía durante algún tiempo a temperaturas de este orden, hasta que ya no se puedan descubrir prácticamente grupos carboxilo por análisis, por ejemplo por valoración del índice de acidez o por espectroscopia de infrarrojos. Se ajusta lo más posible el valor del índice de acidez de los productos de reacción de la primera etapa entre 0 y 5, y el valor del índice de hidroxilo aproximadamente entre 50 y 500.

Compuestos monoepoxídicos apropiados para esta reacción son preferiblemente los óxidos de alcohilo-



no C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub> tales como los óxidos de etileno, de propileno, de butileno, epiclorhidrina, éteres alifáticos de monoglicidilo que llegan hasta C<sub>10</sub>, por ejemplo los de etilglicidilo y de alilglicidilo, ésteres alifáticos de monoglicidilo, tales como los ésteres glicidílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos que comprenden hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo de ácidos C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub> de cadena ramificada, igual que monoepoxidiciclopentadieno, olefinas epoxidadas que tienen preferentemente de 8 a 12 átomos de carbono, tales como óxido de estireno.

Los compuestos monoepoxídicos se pueden utilizar solos o en mezcla. Se utilizan en general en la proporción de 0,2 a 3, preferentemente 0,8 a 2, grupos epoxi por mol de grupos carboxilo libres, debiendo ser duplicada la proporción por mol de grupos anhídrido.

Se pueden citar entre otros, en calidad de disolventes inertes destinados a la reacción considerada, hidrocarburos, ésteres y cetonas aromáticas y alifáticas, tales como benceno, tolueno, xileno, heptano, ciclohexano, mezclas de bencina, acetato de butilo, acetona y metilisobutilcetona.

Entre los catalizadores convenientes, se pueden citar las aminas alifáticas o aromáticas terciarias, cuaternarias, o tanto las terciarias como las cuaternarias, tales como trietilamina, cloruro de n-dodeciltrimetilamonio, dimetilanilina, fenoles sustituidos por alcoholaminas, tales como tris-(dimetilamino)-2,4,6-fenol, productos de adición de aminas y de fluoruro de boro tales como el de piperidina y de trifluoruro de boro, amidas de ácido sustituidas tales como dimetilformamida, sales alca-



linas de alcoholes y de ácidos minerales y orgánicos, por ejemplo metilato de sodio, metilato de potasio, cloruro de litio, bromuro de litio, cloruro de sodio, acetato de sodio, benzoato de potasio, benzoato de sodio u otras sales análogas, en cada caso solas o en mezcla mutua. Es conveniente utilizarlas en cantidad de 0,01 a 0,1 moles por cada mol de compuesto monoepoxídico.

Como polioles necesarios a título de otros constituyentes de la reacción conforme al invento, se utilizan por ejemplo dialcoholes tales como etilénglicol, propanodiol-1,2, propanodiol-1,3, butanodiol-1,3, butanodiol-1,4, dimetil-2,2-propanodiol-1,3, y poliglicoles tales como dietilénglicol, dipropilénglicol, y sus homólogos superiores tales como trialcohilenglicoles, o alcoholes superiores tales como trimetiloletano, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita y dipentaeritrita. También es ventajoso emplear mezclas de dioles y de alcoholes con funcionalidad mayor, tales como de etilénglicol y trimetilolpropano, o también de dietilénglicol y pentaeritrita.

La utilización de alcoholes que tienen más de 2 grupos fundionales permite preparar policondensados con mayor viscosidad. Estos alcoholes con funcionalidad superior a 2 se emplean en general a razón de 4 a 8 grupos hidroxilo por mol de grupo carboxilo de los polímeros bajos, debiendo ser duplicada análogamente su proporción por mol de grupos anhídrido.

Los polímeros que contienen grupos carboxilo y/o anhídridos, que se emplean como productos de partida, tienen convenientemente un peso molecular medio:

comprendido entre 400 y 3000, preferentemente entre 600 y 2500, y comprenden en promedio un número de 0,08 a 1,5 grupos carboxilo o un número correspondiente de grupos anhídrido, referido en cada caso a 100 unidades de peso molecular. No obstante el límite de 1,5 grupos carboxilo no debe ser sobrepasado.

Los polímeros citados pueden ser preparados por telomerización de olefinas de cadena recta o ramificada, preferentemente alfa-monocolefinas C<sub>2</sub> a C<sub>9</sub>, tales como etileno, propileno, alfa-butileno y alfa-octeno, o monómeros vinílicos tales como estireno, alfa-metilestireno, derivados de los ácidos acrílico y metacrílico, por ejemplo sus ésteres, amidas, nitrilos, compuestos alílicos, tales como ésteres o éteres de alilo, con monómeros que contienen grupos carboxilo o anhídridos, por ejemplo ácidos carboxílicos alfa,beta-insaturados, como máximo difuncionales y a lo máximo C<sub>4</sub>, o sus derivados, por ejemplo los ácidos acrílico, metacrílico, maleico, anhídrido maleico, o semiésteres de ácido maleico y de monoalcoholes, por ejemplo de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>.

A título de productos de partida, se pueden utilizar también telómeros constituidos predominantemente por radicales que contienen grupos carboxilo. Es preferible emplear los telómeros, en particular los de estireno y de anhídrido maleico, cuyos monómeros olefínicamente insaturados contienen, en proporción molar, de 50 a 95% de un compuesto vinilaromático. La proporción de anhídrido maleico: estireno puede ser así de 1:0,5 a 1:20 y, preferentemente, de 1:1 a 1:8.

Como ejemplos de materiales de partida apro



piados pueden citarse los telómeros siguientes:

- 1) Los de estireno y de anhídrido maleico (proporciones molares 1:1, 2:1, 3:1, 5:1, 8:1);
- 2) los de octeno y de anhídrido maleico (proporción molar 1:1);
- 3) los de estireno y de ácido acrílico (proporción molar 1:1);
- y 4) los de estireno, de alfa-metilestireno y de anhídrido maleico (proporción molar 1:1:2), concediéndose preferencia a los que han sido citados en 1) y 2).

Los telómeros comprenden normalmente, incorporados en su molécula, telógenos que actúan como agentes de transferencia de cadena durante la preparación de muchos telómeros, pero que no influyen sobre la preparación de los policondensados. Estos telógenos son, entre otros, cumeno, cimeno, los xilenos, tolueno, benceno, cloroformo, metiletilcetona o diisobutilcetona. Además, los telómeros pueden encontrarse por ejemplo en cantidad ponderal de 10 a 60% del peso de la resina de poliéster exenta de disolvente.

La reacción de la segunda etapa se efectúa generalmente por procedimientos conocidos a temperatura elevada, preferentemente entre 150 y 250°C. El agua liberada durante esta reacción de esterificación puede ser eliminada por destilación directa o bien azeotrópica, con la ayuda de un agente de arrastre, especialmente de un hidrocarburo alifático o aromático, tal como benceno, - ciertas fracciones de bencina, xileno o tolueno.

Para acortar el tiempo de reacción, se pueden añadir en pequeña cantidad catalizadores de esterificación, entre los cuales se encuentran los ácidos paratoluénsulfónico, fosfórico, clorhídrico o sulfúrico. La es-

13 JU



5 terificación se lleva acabo convenientemente hasta un índice de acidez de 5 a 30 y, preferentemente, de 8 a 25, con formación de resinas de poliéster modificadas con ácidos normalmente, la proporción de grupos OH a grupos COOH debe ser ajustada a un valor comprendido entre 1,8:1 y 1,1:1 en el producto final.

10 Gracias a este índice final y a la proporción de los grupos OH/COOH, se pueden hacer variar propiedades importantes para la utilización de las resinas, tales como su reactividad en el endurecimiento, su compatibilidad con otras resinas sintéticas y con los pigmentos, así como su humedecimiento de los pigmentos.

15 Preferiblemente, se hacen reaccionar en primer lugar los productos intermedios con el ácido monocarboxílico orgánico hasta obtener un índice de acidez inferior a 5, y sólo entonces se esterifica con los ácidos policarboxílicos hasta alcanzar el índice de acidez final y la viscosidad deseadas. No obstante, se puede trabajar también en el orden inverso o porreacción simultánea.

20 Es apropiado emplear, en calidad de ácidos monocarboxílicos orgánicos b), ácidos saturados, olefínicamente insaturados o los dos tipos a la vez, especialmente ácidos grasos C<sub>6</sub> a C<sub>25</sub> y preferentemente C<sub>10</sub> a C<sub>18</sub>. Por el tipo y la cantidad de estos ácidos grasos, se puede influir de modo conocido sobre importantes propiedades de  
25 utilización de los productos finales ya endurecidos, tales como su flexibilidad, sus propiedades de secado y su resistencia al amarilleamiento, su humedecimiento de los pigmentos, dureza, etc.

30 Ácidos convenientes son, entre otros, ácidos

9-6-70

13 JUN



5 grasos tales como ácido isononanoico, ácidos de cabezas de destilación de la copra, ácidos grasos de aceite de soja o de aceite de linaza, ácido linoleico, ácidos grasos de ricino, ácidos grasos de algodón, ácido palmítico, y además los ácidos benzoico, fenilacético o análogos.

10 Los ácidos grasos considerados pueden emplearse solos o en mezcla mutua. La proporción de ácidos b) en el producto final es en general de 5 a 70% y, preferentemente, de 10 a 60% del peso de la sustancia sólida. Si como ácidos grasos constituyentes, los que están insaturados se utilizan en cantidades ponderales superiores a 40% en el producto de transesterificación exento de disolvente, resultan de ello sistemas de secado al aire.

15 Además de los ácidos monocarboxílicos orgánicos, se hace uso de ácidos policarboxílicos d) C<sub>2</sub> a C<sub>16</sub>, de sus anhídridos, o a la vez de estos ácidos y de sus anhídridos. Como ejemplos se pueden citar, los ácidos adípico, sebácico, fumárico, maleico, ftálico, isoftálico, tereftálico, trimelítico o piromelítico, los productos 20 de adición de ácido maleico con ácidos grasos insaturados, así como los anhídridos de estos ácidos, siempre que existan.

25 Los ácidos pueden ser hechos reaccionar en cada caso aisladamente o en mezcla. La cantidad de ácidos policarboxílicos, susceptibles de ser utilizados también en mezcla, depende de los puntos de vista del usuario, por ejemplo de la viscosidad, de la reactividad en el endurecimiento, así como de la dureza y de la flexibilidad de las películas de barniz. Además, su cantidad está limitada 30 por los grupos hidroxilo que subsisten después de este-



rificación con el ácido b).

En el modo de realización en el que se utilizan productos de reacción de los polioles a) y de los ácidos monocarboxílicos orgánicos b), se escoge en general la proporción molar para que existan todavía grupos hidroxilo libres en el producto. En presencia de estos ésteres ácidos que contienen grupos hidroxilo, se realiza, igual que anteriormente, la reacción de los telómeros con un compuesto monoepoxídico, la cual se desarrolla entonces de manera igualmente buena. Para terminar, se continúa esterificando con un ácido policarboxílico. Las condiciones precedentemente descritas sirven para las proporciones empleadas de los diversos constituyentes.

Después de finalizar la reacción de esterificación, las resinas de poliéster son disueltas en un disolvente, formando soluciones preferentemente al 50 hasta 70%. Como disolventes apropiados se emplean hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como xileno, mezclas de bencina, alcoholes, tales como butanol e isobutanol, así como ésteres, éteres y cetonas, que en cada caso se emplean solos o en mezcla mútua.

El endurecimiento eventual realizado en la tercera etapa puede tener lugar por ejemplo por adición de resinas sintéticas endurecibles a alta temperatura, especialmente a 80 hasta 250°C y, preferentemente, entre 100 y 180°C, de lo que resultan productos muy apreciables para la industria de los barnices. En el caso de resinas de poliéster que han sido preparadas por utilización conjunta de ácidos grasos secantes, se puede suprimir esta adición. Es conveniente entonces añadir de manera conocida

13 JUN



pequeñas cantidades, por ejemplo del orden de 0,01 a 0,5% en peso de agentes secantes, entre otros octoatos y/o nafenatos de plomo, zinc, manganeso, cobalto, vanadio u otros compuestos análogos, para acelerar el secado oxidante.

5

Como resinas sintéticas endurecibles se consideran por ejemplo resinas amínicas, especialmente las que son muy reactivas, preferentemente de formadehído y de melamina o de urea, pero también de formadehído y de melina, guanidina, dicianídiamida, benzoguanamina u otras aminas o sus productos endurecibles de eterificación con monoalcoholes, preferentemente los de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, tales como hexametoximetilmelamina, una resina de melamina butilada, u otras resinas análogas.

10

15

Igualmente, puede ser conveniente emplear resinas epoxídicas, solas o preferentemente en combinación con resinas amínicas. En lugar de las resinas amínicas o conjuntamente con ellas, se pueden utilizar también, además de las resinas epoxídicas endurecibles, resinas endurecibles fenólicas, alcídicas, resinas acrílicas, autoendurecibles o análogas. La proporción de resina endurecible añadida es en general de 5 a 50% del peso de la sustancia sólida.

20

25

Las propiedades de utilización de los productos finales preparados según el invento pueden ser modificadas por estas adiciones de resinas. Cuando se emplean resinas epoxídicas, igual que resinas acrílicas, se logra mejorar la elasticidad de las películas. Las resinas epoxídicas y fenólicas entrañan además una buena resistencia química de las pinturas y "piezas configuradas".

30



expresión por la que se designa, entre otros, a los revestimientos. Las resinas acrílicas determinan además una mejora de la resistencia a los agentes atmosféricos.

Se pueden añadir también eventualmente, a título de catalizadores de endurecimiento, sustancias ácidas, entre las cuales se encuentran ácido ftálico, semiésteres de ácido maleico, los ácidos paratoluénsulfónico, fosfórico o sus ésteres ácidos, por ejemplo fosfato de monobutilo u otros catalizadores similares, y, además, materiales de carga tales como por ejemplo baritina, óxido de zinc y, separadamente o conjuntamente, pigmentos, tales como dióxido de titanio, sulfuro de zinc, azul o rojo de ftalocianina, sin que de ello resulte un espesamiento indeseable. La proporción ponderal de catalizadores de endurecimiento en la sustancia sólida puede ser entonces por ejemplo de 0,05 a 2%.

Los productos endurecidos preparados según el invento pueden utilizarse como aglutinantes para barnices, capas intermedias en materiales estratificados, adhesivos, resinas de colada o como base de materiales que deben ser moldeados por compresión o por otros procedimientos, y como piezas configuradas. Los productos terminados endurecidos son convenientes sobre todo en calidad de piezas configuradas tales como revestimiento de madera, de metales, de papel y de productos textiles. Presentan una buena elasticidad, una elevada dureza, una compatibilidad satisfactoria con los pigmentos y una buena resistencia química a las grasas, a los disolventes orgánicos, al agua y a los agentes corrosivos. Además, se adhieren bien a su substrato.



Los ejemplos que siguen ahora harán comprender bien el modo en que se puede llevar a la práctica el presente invento:

5                    Ejemplo 1. En un matraz de fondo redondo de trea bocas dotado de un agitador, de un tubo que sirve para introducir CO<sub>2</sub> y un refrigerante de reflujo, se reunen los constituyentes siguientes: 730 g de un telómero de estireno y de anhídrido maleico (en proporción molar de 8:1, de peso molecular igual a 2000), 120 g de trimetilolpropano, 103 g de propilénglicol, 200 g de xileno y 1,5 g de trietilamina.

                  Se lleva la mezcla a 140°C, introduciendo CO<sub>2</sub>, y se añaden progresivamente 60 g de óxido de propileno en el espacio de 30 minutos. Se calienta a continuación durante 4 horas más hasta la temperatura de ebullición bajo reflujo, hasta que el índice de acidez haya disminuído por debajo de 5. Ya no se puede descubrir la presencia de anhídrido en la mezcla de reacción por espectroscópia de infrarrojos. Después se añaden 250 g de ácido linoleico. La mezcla, después de conectar con un separador de agua, es esterificada durante 4 horas a 220°C hasta la obtención de un índice de acidez inferior a 5. La mayor parte del xileno es eliminada entonces por destilación y sólo una pequeña parte de éste es utilizada como agente de arrastre para separar el agua con recirculación del disolvente - ("destilación en circulación").

                  Después de enfriar a 170°C, se añaden 78 g de anhídrido ftálico y 15 g de ácido maleico. La mezcla continúa siendo esterificada a 190°C hasta un índice de acidez de 10 a 12. Por disolución de la resina resultante,



transparente y de color amarillo claro, en una mezcla 10:1 de xileno y de butanol, se obtiene una solución al 60% dotada de una viscosidad de 3000 cPo a 20°C.

5 Se mezcla este producto con una resina de melamina-formaldehido eterificada con butanol (que proviene de 1 mol de melamina con el que se han condensado aproximadamente 6 moles de formaldehido) en la proporción ponderal de resina:resina de melamina de 75:25, se pigmenta el conjunto de modo normal con dióxido de titanio, a razón de 100 g de dióxido por 100 g de resina y, después de pulverizar sobre una chapa de acero en capa con un grueso de 40/u (al estado seco), se seca en estufa durante 10 30 minutos a 120°C. Aparece una película de color blanco puro, muy brillante de gran dureza, con flexibilidad y adherencia satisfactorias. 15

En lugar de una resina de melamina, se puede utilizar también en la misma cantidad una resina de urea (que proviene de 1 mol de urea con la que se han condensado 2 moles de formaldehido).

20 Ejemplo 2. En un matraz de fondo redondo de 3 bocas provisto de un agitador, de un tubo de introducción de gas y de un separador de agua que comprende un refrigerante de reflujo, se esterifican 120 g de trimetilpropano y 250 g de ácido linoleico a 240°C hasta obtener un índice de acidez inferior a 4. Después de enfriar, 25 se añaden 730 g de un telómero de estireno y de anhídrido maleico (proporción molar 8:1, peso molecular igual a 2000), 103 g de propilénglicol, 200 g de xileno y 1,5 g de trietilamina y se añaden al conjunto, de manera dosificada, a 30 140°C, 60 g de óxido de propileno. Por calenta-

13 J



miento durante 4 horas a 120 hasta 140°C con reflujo, el índice de acidez disminuye por debajo de 5.

Se conecta a continuación el separador de agua y la esterificación se lleva a cabo con 115 g de anhídrido ftálico y 25 g de anhídrido maleico a 170 hasta 180°C, hasta un índice de acidez de 14 a 16, siendo eliminada entonces por destilación la mayor parte del xileno.

Con el producto final se prepara una solución al 60% en una mezcla 10:1 de xileno y de isobutanol. Su viscosidad es del orden de 1200 cPo a 20°C. A partir de este producto se obtiene un barniz blanco de secado en estufa, igual que en el Ejemplo 1. Después de secado en estufa, también en este caso se obtiene una película muy dura y resistente con apreciables propiedades de barniz.

Ejemplo 3. En el aparato del Ejemplo 1 se reúnen los constituyentes siguientes: 300 g de un telómero de estireno y anhídrido maleico (proporción molar 3:1, peso molecular 1500), 90 g de dimetil-2,2-propanodiol-1,3, 85 g de etilénglicol, 200 g de xileno y 1,2 de benzoato de sodio. 140°C, se añaden a la mezcla, igual que en el Ejemplo 2, 60 g de óxido de propileno y se hace reaccionar el conjunto a esta temperatura hasta obtener un índice de acidez superior a 5.

Después de conectar con un separador de agua, se añaden 250 g de ácido linoleico, 73 g de ácido adípico y 10 g de anhídrido maleico, y la esterificación que se realiza a continuación se desarrolla como en el Ejemplo 2 a 180 hasta 220°C hasta obtener un índice de acidez de 10 a 12. Con la resina resultante se prepara una solución al 60%, en una mezcla 10:1 de xileno y de butanol, y con una



viscosidad igual a 2500 cPo a 20°C.

Tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, se produce a partir de esto un barniz blanco de secado en estufa que se distingue por su gran dureza y por su buena resistencia química.

Ejemplo 4. Se trabaja como en el Ejemplo 1 pero, en lugar de ácido linoleico, se introducen 250 g de ácidos grasos de ricino.

La solución producida de resina de poliéster al 60% en xileno tiene a 20°C una viscosidad de aproximadamente 3000 cPo.

La propiedades industriales de las películas de barniz de secado en estufa, obtenidas como en el Ejemplo 1, son excelentes. Las películas se adhieren perfectamente a su sustrato.

Ejemplo 5. En el dispositivo del Ejemplo 1, se reúnen los constituyentes siguientes: 190 g de un telómero de estireno y anhídrido maleico (proporción molar 1:1, peso molecular 800), 135 g de trimetiloletano, 120 g de butanodiol-1,4, 200 g de xileno y 1,5 de cloruro de litio. Se añaden progresivamente, a 140°C, 70 g de óxido de propileno y se deja proseguir la reacción a 120 hasta 140°C hasta alcanzar un índice de acidez de 3 a 5.

Después de conectar con un separador de agua, se añaden 250 g de ácidos grasos de ricino y se deja esterificar la mezcla a 240°C, hasta obtener un índice de acidez de 3 a 5. Se hace reaccionar a continuación con 90 g de anhídrido ftálico a 180°C, ascendiendo a 1000 cPo la viscosidad de la resina, en solución al 50% en xileno.

Con el producto final se prepara una solución al 60% en



una mezcla 4:1 de xileno y de isobutanol. El índice de acidez, determinado con la resina sólida, es del orden de 15 a 18.

5 Tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, a partir de este producto se prepara un barniz blanco de secado en estufa que posee excelentes propiedades de barniz, sobre todo en lo que se refiere a su dureza, su elasticidad, su adherencia y su resistencia química.

10 Ejemplo 6. En el aparato mencionado en el Ejemplo 1, se mezclan y calientan, a 140°C, 750 g de un telómero de octeno y anhídrido maleico (proporción molar 1:1, peso molecular 1000), 83 g de glicerina, 143 g de dietilenglicol, 200 g de xileno y 1,5 g de trietilamina. Se añaden progresivamente 60 g de óxido de propileno en el espacio de 30 minutos y se mantiene la mezcla de reacción a la temperatura de reflujo hasta que el índice de acidez haya disminuido por debajo de 5.

15 Después de conectar con un separador de agua, se esterifica la mezcla con 250 g de ácidos grasos de ricino y 150 g de ácido adípico a 200°C. La resina resultante es disuelta al 60% en xileno. La viscosidad de esta solución es del orden de 3500 cPo y el índice de acidez, referido a la resina sólida, asciende a 15.

20 Se prepara como en el Ejemplo 1 con esta resina, combinada con una resina de melamina en la proporción ponderal de resina:resina de melamina igual a 60:40 y con dióxido de titanio, un barniz blanco, que se seca en estufa durante 30 minutos a 120°C después de su aplicación sobre una chapa metálica. Resulta de ello una película de barniz dura, elástica y muy brillante.



Ejemplo 7. Se esterifican 142 g de ácido isononanoico con 83 g de glicerina, bajo atmósfera protectora de CO<sub>2</sub> y a 220°C, hasta obtener un índice de acidez de 3 a 5. En el aparato del Ejemplo 1 se añaden entonces a este éster 730 g de un telómero de estireno y de anhídrido maleico (proporción molar 8:1, peso molecular 2000), 122 g de butanodiol-1,4, 200 g de xileno y 0,8 g de metilato de sodio, y se añaden gota a gota en el espacio de 30 minutos, a 130 hasta 140°C, 75 g de óxido de propileno. Por puesta en ebullición bajo reflujo durante varias horas, la reacción se termina con un índice de acidez aproximadamente igual a 3.

Después de conectar con un separador de agua, se añaden 70 g de anhídrido ftálico y 20 g de ácido adípico y se esterifica la mezcla a 200°C hasta alcanzar un índice de acidez de aproximadamente 18. La resina resultante es disuelta al 60% en una mezcla 20:1 de xileno y de isofoforona. Su viscosidad es de 3600 cPo a 20°C.

Después de mezclado con la resina de melamina-formaldehído mencionada en el Ejemplo 1, en la proporción ponderal de resina:resina de melamina igual a 75:25, de pigmentación con dióxido de titanio, y de secado en estufa durante 30 minutos a 120°C, se obtiene una película de barniz extremadamente flexible y dura, bien resistente a las sustancias que contienen colorantes y grasas, tales como lápices de labios o crema de calzado.

Ejemplo 8. Se hacen reaccionar 450 g de un telómero de estireno y anhídrido maleico (proporción molar 5:1, peso molecular 1900) en el dispositivo del Ejemplo 1, con 240 g de trimetilolpropano, 200 g de xileno, 2 g de



benzoato de sodio y 65 g de óxido de propileno, a 130 hasta 140°C hasta obtener un índice de acidez inferior a 5.

Se esterifica a continuación el conjunto, utilizando un separador de agua, con 650 g de ácidos grasos de aceite de soja y 75 g de anhídrido ftálico a 210 hasta 220°C hasta obtener un índice de acidez de 5 a 10. La resina transparente y de color claro que se produce es disuelta al 60% en una mezcla 6:4 de bencina y de xileno, y tiene entonces como viscosidad 1500 cPo a 20°C.

El producto es pigmentado para dar un barniz de revestimiento blanco de secado al aire, con dióxido de titanio a razón de 100 g de dióxido por 100 g de resina y se le añaden agentes secantes, por ejemplo naftenato de cobalto en la proporción de 0,03% con relación a la resina. La lámina de éste que es aplicada sobre una chapa de acero se seca en algunas horas dando un revestimiento duro, elástico al mismo tiempo tenaz.

Ejemplo 9. Según el Ejemplo 1, se hacen reaccionar 230 g de un telómero de estireno y de anhídrido maleico (proporción molar 2:1, peso molecular 1450 g) con 120 g de trimetilolpropano, 120 g de pentaeritrita, 200 g de xileno, 2,5 g de metilato de potasio y 50 g de óxido de propileno, a 130°C hasta la obtención de un valor igual a 3 del índice de acidez.

Con eliminación de agua y recirculación al medio de reacción del xileno que sirve como agente de arrastre, se continúa entonces esterificando a 220°C con 470 g de ácidos grasos de aceite de linaza y 90 g de anhídrido ftálico hasta obtener un índice de acidez aproximadamente igual a 8.

13 JU



La resina obtenida es disuelta al 60% en una mezcla 80:10:10 de bencina, de xileno y de isobutanol. Su viscosidad es de 2500 cPo a 20°C. Tal como se describe en el Ejemplo 8, se obtiene a partir de ella un barniz de secado al aire. Las películas de barniz una vez secadas se distinguen por su dureza y su flexibilidad.

Ejemplo 10. En un ensayo complementari al del Ejemplo 7, se reemplaza el óxido de propileno por 240 g de éster glicidílico de una mezcla de ácidos carboxílicos alifáticos C<sub>9</sub> a C<sub>12</sub> de cadena ramificada y se realiza la reacción conjunta de modo análogo. Después de puesta en solución en xileno hasta una proporción de 60% de resina sólida, aparece una resina transparente de color claro con una viscosidad de 3500 cPo y con un índice de acidez de 15.

La preparación de un barniz blanco de secado en estufa se realiza como en el Ejemplo 1. Se obtiene una película de barniz muy brillante cuya elasticidad es aumentada grandemente con relación a la del producto obtenido en el Ejemplo 7 por transformación con óxido de propileno.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en La República Federal Alemana, el 14 de Mayo de 1.969, bajo el N° P19 24 577.3, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

30  
9-6-70



REIVINDICACIONES

5

10

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:

15

20

25

30

1.- Procedimiento de preparación de resinas de poliéster por reacción en varias etapas de polímeros de pequeño peso molecular que contienen grupos carboxilo, constituidos preferentemente por telómeros, con a) polialcoholes  $C_2$  a  $C_{14}$  y, preferentemente,  $C_4$  a  $C_6$ , b) ácidos monocarboxílicos  $C_6$  a  $C_{25}$  y, preferentemente,  $C_{10}$  a  $C_{18}$  y c) un compuesto monoepoxídico  $C_2$  a  $C_{12}$ , caracterizado por la reacción, en una primera etapa, de los grupos carboxilo de los polímeros en presencia de los polioles a) y del compuesto monoepoxídico c), y después por la reacción, en una segunda etapa, de los productos obtenidos con los ácidos b) y ácidos policarboxílicos d)  $C_2$  a  $C_{16}$ , en un orden cualquiera o simultáneamente, o bien por el uso, para la reacción de la primera etapa, en lugar de los polioles a), de los productos de reacción de estos polioles y de los ácidos monocarboxílicos b), productos de reacción que presentan un índice de acidez inferior a 5, no efectuándose la reacción entonces en la segunda etapa más que con los ácidos policarboxílicos d), y por el

16.7.70

379632



13 J

endurecimiento eventual en una tercera etapa de los productos así obtenidos.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se lleva a cabo la reacción en la primera etapa hasta un índice de acidez comprendido entre 0 y 5 y un índice de hidroxilo comprendido entre 50 y 500.

3.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que se lleva a cabo la reacción en la segunda etapa hasta obtener un índice de acidez comprendido entre 5 y 30 y, preferentemente entre 8 y 25, así como una proporción de los grupos OH a los grupos COOH comprendida entre 1,8:1 y 1,1:1.

4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el uso de copolímeros cuyo peso molecular medio está comprendido entre 400 y 3000 y, preferentemente entre 600 y 2.500 y que son, eventualmente, los telómeros de anhídrido maleico y de estireno o de octeno.

5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el uso de copolímero que contienen, por 100 unidades de peso molecular, 0,08 a 1,5 grupos carboxílo o un número correspondiente de grupos de anhídridos de ácidos carboxílicos.

6.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el uso, en calidad de compuesto monoepoxídico c), de un óxido de alcoholeno C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub> o de un éster glicídico de ácidos car-

*[Handwritten signature]*

30  
9-6-70

379632



boxílicos alifáticos que tienen hasta 12 átomos de carbono.

5 7.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el uso del compuesto monoepoxídico c) a razón de 0,2 a 3 y, preferentemente, de 0,8 a 2 grupos epoxi por mol de grupos carboxilo libres.

10 8.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el uso de los polioles a) a razón de 4 a 8 grupos hidroxilo por mol de grupos carboxilo pertenecientes a los polímeros bajos.

15 9.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el uso del constituyente d) en cantidad tal que su porción ponderal en el producto final sea de 5 a 70% y, preferentemente, de 10 a 60%, con respecto a la sustancia sólida.

20 10.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por el hecho de que el endurecimiento se efectúa, después de la adición de resinas sintéticas endurecibles, a alta temperatura y, preferentemente a 80 hasta 250°C.

25 11.- Procedimiento de fabricación de resinas de poliésteres por reacción en varias etapas de polímeros de bajo peso molecular.



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

Esta Memoria consta de veintisiete hojas es  
critas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 13 JUN. 1970

P.A.

Alberto de Lizasoain  
Por Poderes

9-6-70 RMM

- 27 -

379632