

407 140

29 SET 1971



407 140

memoria descriptiva

Int. Cl.: C08 F 7 G

CLASE DE REGISTRO	Una Patente de Invención, por veinte años en España.
NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE	Vianova Kunstharz Aktiengesellschaft. - sociedad austriaca -
RESIDENCIA Y DOMICILIO	A - 1010 Wien 1 (Austria) Johannesgasse 14.
<input type="checkbox"/> OBJETO	" Procedimiento para la preparación de resinas artificiales oxidativamente secantes solubles en disolventes alifáticos. "
INVENTORES	Laszlo TULACS, y Hermann STEINACHER, - austriacos -
PRIORIDAD	Solicitud patente austriaca A-8569/71 del 5 de Octubre de 1971.

POOR
QUALITY

407140

29



- 1 -

1 El objeto del presente invento es un procedimiento -
para la preparación de resinas artificiales, oxidativamente se
cantes, bien solubles en disolventes alifáticos (bencinas) que
pueden obtenerse por reacción de polimerizados mixtos prepara-
5 dos en hidrocarburos alifáticos con ácidos grasos insaturados
y subsiguiente reacción con anhídridos de ácidos dicarboxíli-
cos y pueden emplearse como aglutinantes en medios de revesti-
miento.

La polimerización mixta de 2,3-epoxipropil (met) acrilato con vinilmonómeros como ésteres de ácido (met) acrílico -
10 estírol, vinilacetato, etc. por iniciación radical en disolven-
tes, como cetonas, ésteres, hidrocarburos aromáticos o mezclas
de aromáticos-alcohol, es conocida. Tales polimerizados mixtos
generalmente con aproximadamente 1-15% de peso de 2,3-epoxipro-
15 pil (met) acrilato, se emplean entre otras cosas como resinas
resistentes al rayado de metilmetacrilato, resinas artificia-
les termoplásticas para colores de laca, en copolimerización -
con ésteres de ácido (met) acrílico de alcoholes terciarios co-
mo medios de revestimientos, cuyas propiedades están situadas
20 entre resinas artificiales termoplásticas y termoendurecibles.
También pueden servir como componente de mezcla para la prepa-
ración de aglutinantes para lacas de estufado (nombre de comer-
cio "HESSAN-ELEMER 3" de la Hippon Oils and Fats Co.) o como
producto intermedio para lacas de estufado (memoria de patente
25 alemana publicada núm. 2.032.383).

También se conoce de las memorias de patentes britá-
nicas números 767.476 y 793.770 al hacer reaccionar polimeriza-
dos mixtos de 2,3-epoxipropil (met) acrilato con vinil monóme-
ros, como estírol, acrilonitrilo, metilmetacrilato, con áci- -
30

407 140



1 dos grasos insaturados, por lo que se obtienen resinas artifi-
ciales secantes al aire. Estos aglutinantes, sin embargo, pre-
sentan una absorción y una humectación de pigmentos totalmente
5 insuficientes; las lacas en esta base presentan una pérdida
muy fuerte de brillo, especialmente después de secado forzado
aproximadamente a 60-80°C. En la industria de las lacas no han
conducido a ningún notable aprovechamiento industrial.

De la memoria de la patente británica número -
1.227.398 se conoce la eliminación de estos inconvenientes res
10 pecto a la capacidad de enlace de pigmentos y brillo, porque
se hacen reaccionar las resinas arriba mencionadas con anhídri
dos de ácidos dicarboxílicos con formación de semi-éster, em-
pleándose cantidades de anhídrido tales que se alcanza un núme
ro de ácido del producto final entre aproximadamente 20 - 60
15 mg. KOH/g.

En esta memoria de patente, sin embargo, no está con-
tenida ninguna indicación sobre la utilización de hidrocarbu-
ros alifáticos, como están presentes en las usuales bencinas
de laca o de ensayo. Tampoco en los ejemplos indicados es posi-
20 ble sustituir los disolventes indicados por hidrocarburos ali-
fáticos, ya que se producen polimerizados insolubles en alifá-
ticos, irregulares de alto valor molecular. Estos tampoco pue-
den elaborarse para formar productos solubles en bencina, uti-
les en la técnica de las lacas, en la ulterior reacción con
25 ácidos grasos insaturados.

Sin embargo, precisamente en las resinas artificia-
les, oxidativamente secantes, es usual la utilización de benci-
na de ensayo como disolvente principal en la práctica general

407 140



- 3 -

1 y es indudablemente más ventajosa esta utilización en compara
ción con cetonas, ésteres, hidrocarburos aromáticos y haloge-
nados, ya que los hidrocarburos alifáticos son tanto más po-
bres de olor, como especialmente más inocuos esencialmente en
5 especial fisiológicamente y también ofrecen esenciales venta-
jas económicas. A estos se añade que, a diferencia de las ben-
cinas, los disolventes primeramente mencionados, como fuertes
disolventes, conducen a la disolución inicial, respectivamente
a la superposición de la primera película de laca en el laquea-
10 do de superposición y, por lo tanto, dentro de la técnica de
las lacas en importantes campos de aplicación de los agluti-
nantes oxidativamente secantes (por ejemplo, en las lacas de
reparación de automóviles) apenas son utilizables.

15 Bajo el término de "bencina de ensayo" se entiende
en la industria de las resinas artificiales y de las lacas, -
disolventes alifáticos de alto punto de ebullición, cuyo con-
tenido de aromáticos está situado por debajo de 20% de volu-
men y su alcance de ebullición entre 130 y 210°C.

20 Ahora ocasiona el 2,3-epoxipropil (met) acrilato, -
como compuesto fuertemente polar, especialmente entonces una
intolerancia alifática de los polimerizados mixtos preparados
con ello, cuando deba copolimerizarse en aquellas cantidades
(es decir aproximadamente 15-50% de peso, referido al conteni-
25 do de cuerpos sólidos del polimerizado mixto preparado en la
primera etapa) como son necesarias para introducir las canti-
dades de ácido graso requeridas para resinas artificiales oxi-
dativamente secantes (aproximadamente 20-50% de peso, referi-
do al contenido de cuerpos sólidos del producto final). Por -
30 lo tanto, apenas parecía ser posible preparar tales resinas -

407140



- 4 -

1 artificiales tolerantes de bencina en hidrocarburos alifáticos.

Se ha encontrado ahora que en la selección de determinados comonomeros y de su cantidad para la copolimerización con 2,3-epoxipropil (met) acrilato, sin embargo, es posible -
5 preparar, con hidrocarburos alifáticos, resinas artificiales oxidativamente secantes, diluibles a voluntad, preparándolas en bencina de ensayo, que representan excelentes aglutinantes para lacas.

10 El invento se refiere, por lo tanto, a un procedimiento para la preparación de medios de revestimiento oxidativamente secantes, bien solubles en hidrocarburos alifáticos, que se caracteriza porque

15 a) en hidrocarburos alifáticos, preferentemente bencina de ensayo, se polimerizan de modo mixto los siguientes monómeros, por iniciación radical a temperaturas elevadas, preferentemente 140-170° C:

a). 15-50% de peso de 2,3-epoxipropil (met) acrilato

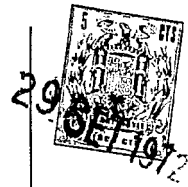
20 b). 25-85% de peso de b₁) ésteres de ácidos carboxílicos α , β -etilénicamente insaturados con alcoholes de cadena recta, ramificados o cíclicos, con 4 y más átomos de C, preferentemente aquellos del ácido (met) acrílico y/o

25 b₂ estiroles alquilizados en el núcleo con restos de alquilo con 4 y más átomos de C, preferentemente butilestirolo terciario.

c). 0-50% de peso de estirolo y/o estiroles alquilsustituidos con restos de alquilo con 1-3 átomos de C.

30

407140



- 5 -

1 d). C-15% de peso de N-vinilpirrolidona.
El polimerizado mixto- se hace reaccionar seguida--
mente con

5 B) ácidos monocarboxílicos superiores insaturados,
preferentemente ácidos grasos secantes con un número de yodo
aproximadamente superior a 120, a una temperatura de 140-170°C
hasta un número de ácido de menos de 8 mg KOH/g, empleándose
por grupo de epóxido del polimerizado mixto 0,9-1,0 grupos de
carboxilo del ácido graso, y finalmente.

10 C) se hace reaccionar con anhídridos de ácidos dicarboxílicos a 140-170°C empleándose por grupo de hidroxilo del polimerizado mixto -éster de ácido graso, 0,1-0,3 grupos de -anhídrido.

15 Son comonomeros adecuados para la polimerización con 2,3-epoxipropil (met) acrilato, los ésteres de ácido (met) -acrílico de alcoholes de cadena recta ramificados o cíclicos con 4 ó más átomos de C, como butanol, iso-butanol, butanol -secundario y terciario, pentanoles, hexanoles, heptanoles, octanoles, nonanoles, decil-, lauril,- y ciclohexil alcohol. Tam-

20 bién pueden utilizarse los correspondientes diésteres de ácidos dicarboxílicos, como ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacónico. Otro grupo de comonomeros comprende estirolo, así como sus derivados de alquilo, como viniltoluo, a-metilestirolo, butilestirolo terciario. La utilización simultánea de N-vinil-

25 pirrolidona mejora en muchos casos la tolerancia del producto final respecto a resina alquídica.

30 Son combinaciones preferentes de monómeros aquellos de ésteres de ácido (met) acrílico de los alcoholes con 4-9 -átomos de C, butilestirolo terciario y viniltoluo.



1 Una eventual intolerancia de productos alifáticos-
dependiente del contenido de 2,3-epoxipropil (met) acrilato
y estírol, respectivamente viniltoluol- del polimerizado mix
to, preparado en la etapa A) carece de influencia a las tem-
5 peraturas de reacción indicadas, ya que también en condicio-
nes extremas de monómeros, generalmente están presentes pro-
ductos iniciales de polimerizado claros, que sólo presentan
más fuertes turbiedades a temperaturas situadas esencialmen-
te por debajo de la temperatura de reacción. Esto está vigen
10 te especialmente en productos iniciales de polimerización, cu
ya proporción de disolvente está situada por debajo de 40-50%:
Después de la adición del ácido graso al polimerizado mixto -
resulta en cada caso una excelente posibilidad de dilución -
por disolventes alifáticos.

15 Como ácidos monocarboxílicos superiores insaturados
se emplean ante todo los ácidos grasos, obtenidos de aceites
secantes y semi-secantes, por ejemplo, los ácidos grasos de -
aceite de soja, de aceite de saflor, aceite de semilla de gi-
rasol, aceite de linaza, aceite de madera y aceite de ricino
20 deshidratado, así como ácido graso de aceite tálico, respecti
vamente mezclas de estos ácidos. Una sustitución parcial por
ácidos resínicos, como colofonia, es posible. Especialmente -
en la utilización de ácidos grasos de ricineno y de ácido li-
nólico técnico, que poseén una alta proporción de ácido diéni-
25 co conjugado, se obtienen excelentes aglutinantes.

 Como anhídridos de ácido dicarboxílico para la adi-
ción a los grupos de hidroxilo de los polimerizados mixtos -
-ésteres de ácido graso, por ejemplo, son adecuados anhídrido
30 de ácido ftálico, de ácido tetra-y hexahidroftálico y de áci-

407140

29



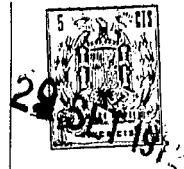
- 7 -

1 do succínico.

5 La preparación de los productos según el invento se efectúa en general de la manera descrita a continuación: Los monómeros, la bencina de ensayo, los iniciadores (por ejemplo, peróxidos), reguladores (por ejemplo, mercaptanos) se mezclan en frío. Aproximadamente un tercio de la mezcla se coloca previamente en un recipiente de reacción bien lavado con gas inerte, que está equipado con refrigerante de reflujo, agitador, embudo de dosificación, termómetro y tubo de suministro de gas inerte y mediante agitación, bajo ligera corriente de gas inerte, se lleva a la temperatura de reflujo (aproximadamente 140-170°C). Entonces se añade uniformemente aproximadamente en 3-4 horas la parte restante de la mezcla. Después de otras 3-4 horas, por determinación de cuerpos sólidos, puede comprobarse que
10 la reacción de polimerización importa prácticamente 100%.

15 El polimerizado mixto, así obtenido, seguidamente, eventualmente después de dilución con más bencina de ensayo, conservando la atmósfera de gas inerte, se hace reaccionar con el ácido graso, respectivamente con mezclas de tales ácidos
20 con agitación a temperatura de reflujo (aproximadamente 140-170°C) sin catalizador adicional especial. Se observa la reacción mediante la disminución del número de ácido. Los componentes se esterifican hasta un número de ácido de menos de 8 mg. KOH/g. preferentemente por debajo de 5 mg. KOH/g. La duración de la reacción está situada entre aproximadamente 3-8 horas.
25 Cuando se ha alcanzado el número de ácido requerido, se añade a la solución el anhídrido y se mantiene aproximadamente 90-180 minutos a la temperatura indicada, respectivamente a reflujo. El completamiento de la formación de semi-éster puede com-
30

407 140



- 8 -

1 probarse por el método cromatográfico de capa delgada.

Las resinas artificiales, preparadas según el presente invento, representan resinas acrílicas solubles en bencina, que son excelentes aglutinantes oxidativamente secantes. Presentan propiedades especialmente buenas en revestimientos, lacas y colores, respecto al secado (secado inicial y penetrante), brillo (brillo inicial y conservación de brillo), conservación de color, resistencia contra amarilleo, productos químicos, agua y corrosión, resistencia contra grietas, arañazos y agentes atmosféricos, adherencias sobre los más diferentes substratos, dureza y elasticidad. Se caracterizan por buena estabilidad de almacenaje (también después de siccación) excelente posibilidad de superponer laca, así como para resinas acrílicas por sorprendente carencia de olor, muy buena humectación de pigmento y plenitud, Su tolerancia a través de amplios alcances de mezcla con resinas alquídicas oxidativamente secantes es considerable.

Las resinas acrílicas, preparadas según el procedimiento de acuerdo con el invento, pueden emplearse, tanto como aglutinantes individuales, como también en calidad de componente de mezcla para otras resinas artificiales oxidativamente secantes con propiedades peores, por ejemplo, para resinas alquídicas prolongada y medianamente aceitosas, cuyas propiedades, especialmente respecto a secado inicial y de penetración, resistencia al amarilleo y dureza se mejoran esencialmente. Las películas de laca, preparadas en base de estas resinas acrílicas, pueden secarse al aire a temperatura ordinaria y también pueden secarse forzosamente a temperatura elevada, en lo que, de acuerdo con el número de hidroxilo

407 140



- 9 -

1 (aproximadamente 40-80) son posibles combinaciones adicionales con aminoplastos. La tolerancia con aminoplastos es buena, la resistencia al amarilleo excelente.

5 Los siguientes ejemplos explican el invento sin limitarle. Las partes son partes de peso.

Las bencinas de ensayo, empleadas en los ejemplos, tienen la siguiente especificación.

BENCINA DE ENSAYO	ALCANCE DE EBULLICION	VOL % DE CON TENIDO AROMA TICGS	PUNTO ANILINA °C	NUMERO KAURI-BUTANOL
10 " A " 1)	145 - 200°C	18	55,8	36,5
" B " 2)	180 - 210°C	0	85,6	25,9
15 " C " 3)	150 - 190°C	5	--	30

- 1) por ejemplo, aceite cristal 30 (SHELL)
 2) por ejemplo, Shellsol ^(R) T (SHELL)
 3) por ejemplo, White Spirit-Ordinaire (SHELL)

20 EJEMPLO - 1

a). Polimerizado mixto.

- 140 g de 2,3-epoxipropilmetacrilato
 280 g de isobutilester de ácido metacrílico
 280 g de viniltolul
 25 14 g de dodecilmercaptano terciario
 14 g de butilperóxido di-terciario
 420 g de bencina de ensayo "A".

30 La polimerización mixta se efectúa según el procedimiento indicado a una temperatura de reflujo de aproximadamen-

407140

29



1 te 150°C. En ello se alcanza un contenido de cuerpos sólidos de 62,5%, lo que corresponde a una reacción de polimerización de prácticamente 100%.

b) adición de ácido graso

5 El polimerizado mixto incoloro, claro a 20°C se mezcla con 210 g. de bencina de ensayo "A" y se hace reaccionar aproximadamente a 150°C con 266 g. de ácido linólico técnico (número de ácido aprox. 200 mg. de KOH/g., número de yodo aproximadamente 145, por ejemplo, UNIFAC^R 6550 de la Unilever).

10 Después de 8 horas aproximadamente se ha alcanzado un número de ácido de 6 mg. KOH/g., referido a cuerpo sólido. La solución debilmente amarillenta tiene un contenido de cuerpos sólidos de 60% y una viscosidad de 40 segundos según DIN 53211.

c) formación de semi-éster

15 El así obtenido polimerizado mixto -éster de ácido graso- se mezcla seguidamente con 35 g. de bencina de ensayo "A" y se hace reaccionar con 35 g. de anhídrido de ácido ftálico durante 2 horas aproximadamente a 150°C.

20 El producto final tuvo un contenido de cuerpos sólidos de 59,5%, un número de ácido de 17 mg. KOH/g. y una viscosidad de 155 segundos DIN 53.211, al 50% en bencina de ensayo "A". La resina es carente de olor, puede diluirse con bencina de ensayo "A" en cualquier proporción y presenta una buena tolerancia con resinas alquídicas largas en aceite. En la tabla II se indica una recopilación de los exámenes técnicos de laca.

EJEMPLO - 2

a) Polimerizado mixto.

30 182 g de 2,3-epoxipropilmetacrilato

407140



- 11 -

1

259 g de isobutiléster de ácido metacrílico

259 g de viniltoluol

14 g de dodecilmercaptano terciario

14 g de butilperóxido di-terciario

5

420 g de bencina de ensayo "A".

La polimerización mixta se efectúa análogamente al ejemplo 1.

b). Adición de ácido graso

10

El polimerizado mixto incoloro se mezcla con 280 g. de bencina de ensayo "A" y se hace reaccionar aproximadamente a 150°C con 350 g. de ácido linólico técnico. El producto de reacción tiene una viscosidad de 455 segundos DIN 53.211.

c). Formación de semi-éster

15

La solución de reacción seguidamente se hace reaccionar con 45 g. de anhídrido de ácido ftálico durante 2 horas - aproximadamente a 150°C.

20

El producto final, diluido con 35 g. de bencina de ensayo "A" tiene un contenido de cuerpos sólidos de 60%, un número ácido de 22 mg. KOH/g. y una viscosidad de 183 segundos DIN 53.211, al 50% en bencina de ensayo "A".

Las propiedades de resina corresponden a aquellas - del ejemplo 1.

EJEMPLO - 3

25

a). Polimerizado mixto

140 g de 2,3-epoxipropilacrilato

259 g de isobutiléster de ácido metacrílico

259 g de viniltoluol

42 g de N-vinilpirrolidona

30

14 g de dodecilmercaptano terciario

407140



1

14 g de butilperóxido di-terciario
420 g de bencina de ensayo "A".

La polimerización mixta se efectúa análogamente al ejemplo 1.

5

b) adición de ácido graso

El polimerizado mixto incoloro se mezcla con 230 g de bencina de ensayo "A" y se hace reaccionar aproximadamente a 150°C. con ácido linólico técnico en una cantidad de 295 g. Después de 6 horas aproximadamente se ha alcanzado un número de ácido de 5 mg. KOH/g. La solución amarilla tiene una viscosidad de 510 segundos DIN 53.211.

10

c) Formación de semiéster

La solución de reacción obtenida se hace reaccionar seguidamente con 35 g. de anhídrido de ácido ftálico durante 2 horas aproximadamente a 150°C.

15

El producto final diluido con 30 g de bencina de ensayo "A" tiene un contenido de cuerpos sólidos de 60%, un número de ácido de 16 mg KOH/g y una viscosidad de 256 segundos DIN 53.211, al 50% en bencina de ensayo "A".

20

La resina muestra excelente tolerancia con una serie de resinas alquídicas aceitosas largas y medianas y es miscible en cualquier proporción con bencina de ensayo "A".

EJEMPLO - 4

25

a) Polimerizado mixto

140 g de 2,3-epoxipropilmetacrilato
280 g de isobutiléster de ácido metacrílico
280 g de butilestirolo terciario
14 g de dodecilmercaptano
14 g de butilperóxido di-terciario

30

407 140

29



- 13 -

1

420 g de bencina de ensayo "B"

5

El polimerizado mixto se prepara análogamente al -
Ejemplo 1 a 160°C. Análogamente al Ejemplo 1 se aduce ácido -
graso. El producto de adición tiene una viscosidad de 416 se-
gundos DIN 53211. Análogamente al Ejemplo 1 se forma el semi-
éster.

El producto obtenido presenta muy buenas propiedades
de tolerancia y es miscible en cualquier proporción con benci-
na de ensayo "B".

10

Ejemplo 5:

a) Polimerizado mixto

210 g de 2,3-epoxipropilmetacrilato

185 g de isobutiléster de ácido acrílico

315 g de viniltoluol

15

14 g de dodecilmercaptano terciario

14 g de butilperóxido di-terciario

420 g de bencina de ensayo "A".

El polimerizado mixto se prepara análogamente al -
Ejemplo 1.

20

b) Adición de ácido graso

El polimerizado mixto incoloro se mezcla con 325 g
de bencina de ensayo "A" y aproximadamente a 150°C se hace rea-
ccionar con 418 g de ácido graso de saflor (número de ácido -
aproximadamente 195 mg KOH/g, número de yodo aproximadamente
150). Después de 6 horas se alcanza una viscosidad de 310 se-
gundos DIN 53211.

25

c) Formación de semi-éster

La solución de reacción se hace reaccionar seguida-
mente con 42 g de anhídrido de ácido ftálico durante 2 horas,

30

407140

29



1 aproximadamente a 150°C. El producto diluido con 35 g de bencina de ensayo "A" tiene un contenido de cuerpos sólidos de 22 mg KOH/g y una viscosidad de 155 segundos DIN 53211, al 50% en bencina de ensayo "A".

5 Se consiguen resultados análogos cuando en el polimerizado mixto se emplea dibutiléster de ácido itacónico en lugar de isobutiléster de ácido acrílico.

EJEMPLO 6:

a) Polimerizado mixto

- 10 350 g de 2,3-epoxipropilmetacrilato
140 g de etihexiéster-2-de ácido metacrílico
210 g de butilestirol terciario
14 g de dodecilmercaptano terciario
14 g de butilperóxido di-terciario
15 420 g de bencina de ensayo "C"

El polimerizado mixto se prepara análogamente al Ejemplo 1.

b) Adición de ácido graso

20 El polimerizado mixto se mezcla con 245 g de bencina de ensayo "C" y se hace reaccionar con 685 g de ácido línico técnico. Después de 8 horas a 150°C se alcanza un número de ácido de 8 mg KOH/g. La resina tiene un contenido de cuerpos sólidos de 67,2% y una viscosidad de 102 segundos DIN 53211, al 50% en bencina de ensayo "C".

25 c) Formación de semi-éster

La solución de reacción diluida con bencina de ensayo "C" a 60% de contenido de cuerpos sólidos, se hace reaccionar con 65 g de anhídrido de ácido tetrahidroftálico durante 2½ horas a 250°C. Se obtiene una resina excelentemente dilui-

50

407140

29



- 15 -

1 ble con bencina de ensayo con un número de ácido de 28 mg -
KOH/g y una viscosidad de 135 segundos DIN 53211, al 50% en -
bencina de ensayo.

5 Se obtienen propiedades análogas desde el punto de
vista de la técnica de las lacas al sustituir la mitad del -
etilhexiléster-2-de ácido metacrílico por dibutiléster de áci
do fumárico.

EJEMPLO 7:

10 a) Polimerizado mixto
140 g de 2,3-epoxipropilacrilato

560 g de isobutiléster de ácido metacrílico

14 g de dodecilmercaptano terciario

14 g de butilperóxido di-terciario

15 420 g de bencina de ensayo "C"

La polimerización mixta se efectúa análogamente al
Ejemplo 1.

b) Adición de ácido graso

20 El polimerizado mixto incoloro se mezcla con 230 g
de bencina de ensayo "C" y se hace reaccionar a 150°C con 300
g de ácido graso de aceite de ricino deshidratado (número de
ácido aproximadamente 195 mg KOH/g, número de yodo 170, por -
ejemplo, ácido graso Dedico ^(R) de V. Wolf). Después de apro-
ximadamente 6 horas, el producto de reacción tiene una visco-
25 sidad de 456 segundos DIN 53.211 y un número de ácido de 4 mg
KOH/g.

c) Formación de semi-éster

30 La solución de reacción obtenida se hace reaccionar
con 35 g de anhídrido de ácido ftálico durante 2 horas a 155°C.
El producto final tiene un número de ácido de 16 mg KOH/g y -

407 140

29



- 16 -

1 una viscosidad de 253 segundos DIN 53.211, al 50% en bencina de ensayo.

La resina carece de olor, es excelentemente diluible con bencina de ensayo y es bien tolerable con resinas alquídicas aceitosas largas, especialmente en el caso de exceso de resina alquídica.

EJEMPLO 8:

a) Polimerizado mixto

280 g de 2,3-epoxipropilmetacrilato

70 g de deciléster de ácido metacrílico

210 g de butilestirol terciario

140 g de estirol

14 g de dodecilmercaptano

14 g de butilperóxido di-terciario

420 g de bencina de ensayo "A"

La polimerización mixta se efectúa análogamente al ejemplo 1.

b) Adición de ácido graso

El polimerizado mixto incoloro se hace reaccionar con 532 g. de ácido linólico técnico. Después de 8 horas, aproximadamente a 150°C, se obtiene un producto con un número de ácido de 8 mg. KOH/g y una viscosidad de 420 segundos DIN 53.211, al 60% en bencina de ensayo.

c) Formación de semi-éster

La solución diluida con bencina de ensayo a 60% de contenido de cuerpo sólido, se hace reaccionar con 60 g. de anhídrido de ácido tetrahidroftálico durante 2 horas a 150°C. El producto final tiene un número de ácido de 25 mg. KOH/g y

407140



1 una viscosidad de 295 segundos DIN 53,211, al 50% en bencina de ensayo y puede diluirse a voluntad todavía más con bencina de ensayo.

5 - T A B L A - I -

Posibilidad de dilución de las resinas en bencina de ensayo "C".

Ejemplo	Diluibilidad hasta % contenido de cuerpos sólidos	Estabilidad de una solución al 25% a 20°C
---------	---	---

10

1 - 8	Por debajo de 1%	Después de 3 semanas perfecta.
Ejemplo de comparación +)	27,5%	Desmezclado después de 24 horas.

15

+) Ejemplo 1 de la memoria de patente británica número 1.227.398, partiendo de la solución resultante al 50% en xilol.

20

En la siguiente tabla II se recogen las propiedades de películas de laca en base de los ejemplos 1 - 8. La pigmentación se efectuó en una proporción de pigmento -aglutinante de 0,8 : 1,0 con dióxido de titanio (Ti O₂ RCR 3). La sicativación se efectuó con 0,05% de cobalto, 0,05% de plomo y 0,2% de calcio, metal, referido a cuerpos sólidos de resina.

25

La desecación de las lacas se midió con ayuda de un "Drying Recorder" Tipo BK de la casa Mickle Laboratory Engineering Co., Inglaterra.

30

Al juzgar, 1 se considera como "muy bueno", 5 como "muy malo".

407140 20



1
5
10
15
20
25
30

- T A B L A - II -

Ejemplo	Secado	Curso	Brillo ⁴⁾	Resistencia al amarilleo	Pureza de péndulo según König en segundos (20 μ de grosor de película seca)
1	min. 30 muy bueno		1	Después de 1 semana a 60°C	Después de 24 h forzado de seca 30'/80°C do al aire
2	25 muy bueno		1	Después de 1 semana a 60°C	116
3	30 muy bueno		1-2	Después de 1 semana a 60°C	115
4	25 muy bueno		1-2	Después de 1 semana a 60°C	110
5	45 bueno		1	Después de 1 semana a 60°C	114
6	35 bueno		1	Después de 1 semana a 60°C	75
7	35 muy bueno		1	Después de 1 semana a 60°C	95
8	30 bueno		1	Después de 1 semana a 60°C	105
					107
					124
					129

muy bueno

30 25 20 15 10 5 1

CONTINUACION T A B L A II

Posibilidad - pulverización superpuesta	Adherencia des- pués de 1 sema- na temperatura ambiente	Profundización a Erichsen en mm. gas	Tendencia arru-- medo 2)	Resistencia espacio hu- per-Bencina	Resistencia contra Su-- per-Bencina
Después de---Después de 16 h 30'/80°C + Sección de rejilla secado aire 1 h secado lla sobre metal al aire limpio	Después de 30'/80°C + Sección de rejilla 1 h secado lla sobre metal al aire limpio	Sobre em-- plasticado semana tempe ratura ambiente meda 600/μ	Después de 1 lícula hñ cado al aire	Después de 14 días de se	
1 1	2	8,9	1	2	
2 1	1-2	9,1	1	2	
3 1	1-2	8,8	2	2	
4 1	2	9,2	1	2	
5 2	1	9,9	2	2	
6 2	1	9,9	2	3	
7 1	2	9,0	1-2	2	
8 1	1	8,6	1	2	

1) Sección de rejilla DIN 53.151 2) DIN 50.017 3) Después de almacenaje de 30 minutos en Super bencina.

407140



407 140 29



1

- N O T A -

La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones:

5

10

15

20

25

1.- Procedimiento para la preparación de resinas artificiales oxidativamente secantes solubles en disolventes alifáticos, en base de polimerizados de acrílico, caracterizado porque se efectúa polimerización mixta A) en disolventes alifáticos, preferentemente bencina de ensayo, a) 15 - 50% de peso de 2,3-epoxipropil (met) acrilato, b) 25 - 85% de peso de b₁) de ésteres de ácidos carboxílicos α , β -etilenicamente insaturados con alcoholes de cadena recta, ramificados o cíclicos con 4 ó más átomos de C y/o b₂) estiroles alquilizados en el núcleo con restos de alquilo con 4 o más átomos de C, c) 0 - 50% de peso de estírol y/o de estiroles alquil-sustituídos con restos de alquilo con 1 - 3 átomos de C, d) 0 - 15% de peso de N-vinilpirrolidona a temperaturas aumentadas, preferentemente 140 - 170° C, haciendo reaccionar el polimerizado mixto B) con ácidos monocarboxílicos superiores insaturados, preferentemente ácidos grasos secantes con un número de yodo superior a 120, a 140 - 170°C hasta un número de ácido por debajo de 3 mg. KOH/g, en que por grupo de epóxido del polimerizado mixto se emplea 0,9 - 1,0 moles de ácido graso, y finalmente se hace reaccionar el éster de ácido graso -polimerizado mixto con C anhídridos de ácidos dicarboxílicos a 140 - 170° C, empleándose por grupo de hidroxilo 0,1 - 0,3 grupos de anhídrido.

30

2.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque como monómeros del grupo b₁) se emplean preferentemente ésteres del ácido (met) acrílico.

407 140

29



- 21 -

1 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracte
rizado porque como monómero del grupo b₂) se emplea preferen-
temente butilestirolo terciario.

5 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3
caracterizado porque se polimeriza a temperatura de reflujo.

5.- Procedimiento para la preparación de resinas ar-
tificiales oxidativamente secantes solubles en disolventes ali-
fáticos.

10 Según se describe y reivindica en la presente memo-
ria descriptiva.

Consta la presente memoria de veintiuna hojas folia-
das y escritas a máquina.

MADRID

29 SET 1972

CARLOS ROEB
P. P.

Fdo.: Francisco del Pozo

15

20

25

30

A large, handwritten scribble or signature located at the bottom left of the page, near the number 30.