

409046

14 D



409046

P.- 52.420

Case "T.1619+1648"

18-8-75

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.:	C08G1/104D

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de MONTECATINI EDISON, S.p.A.

entidad italiana

establecida en Foro Buonaparte n° 31, Milán, Italia.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE RESINAS
ACIDAS"

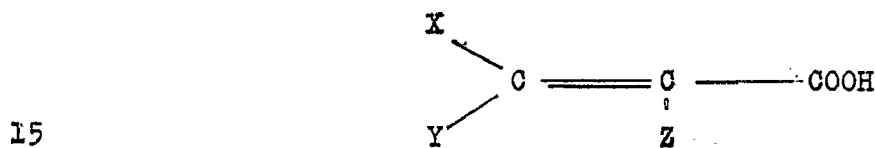
(Clase Internacional C08g)

409046



La presente invención tiene por objeto la preparación de resinas hidrosolubles particularmente adecuadas para su uso en la industria de pinturas, para la producción de pinturas hidrosolubles.

5 Más particularmente, la invención se refiere a la preparación de resinas a partir de un compuesto orgánico (I) que contiene al menos un anillo de oxirano y que tiene un peso molecular medio de desde 100 a 20.000, a partir de al menos un ácido graso (II) monocarboxílico poli-insaturado que tiene de 8 a 20 átomos de
10 carbono y más de un doble enlace C=C, a partir de un ácido monocarboxílico (III) alfa-beta-insaturado del tipo:



donde X, Y y Z, iguales o diferentes entre sí, pueden ser hidrógeno, alcoholo o arilo, y posiblemente a partir de un compuesto fenólico (IV); en este último caso el componente (III) puede ser sustituido total o
20 parcialmente por un ácido dicarboxílico alfa-beta-insaturado (o su anhídrido) (V), del tipo:



donde S, T, iguales o diferentes entre sí, pueden ser

409046



átomos de hidrógeno, alcoholos o arilos.

El compuesto orgánico (I) consiste preferiblemente, pero no necesariamente, en una resina epoxídica, bien del tipo de bisfenol o alifático.

5 Como componente (II) puede usarse un sólo ácido o una mezcla de ácidos grasos monocarboxílicos poliinsaturados que tienen de 8-20 átomos de carbono; si sólo se usa un único ácido, éste ha de tener al menos dos dobles enlaces C=C, y es preferible que contenga al menos un par de dobles enlaces conjugados. Naturalmente,
10 en el ácido o ácidos poliinsaturados usados puede haber presentes dobles enlaces conjugados, además de dobles enlaces aislados.

 Por razón de conveniencia, en la práctica se
15 prefiere usar como componente (II) una mezcla de ácidos grasos monocarboxílicos, que, además de los ácidos poliinsaturados con al menos 2 dobles enlaces, puede contener también ácidos monoinsaturados y/o saturados. Además, ha de tenerse en cuenta que existe la posibilidad
20 de que pares posibles de dobles enlaces aislados, presentes en la cadena de los ácidos grasos del componente (II), se isomericen en las condiciones de trabajo, a causa de un efecto térmico o catalítico, dando lugar a pares de dobles enlaces conjugados.

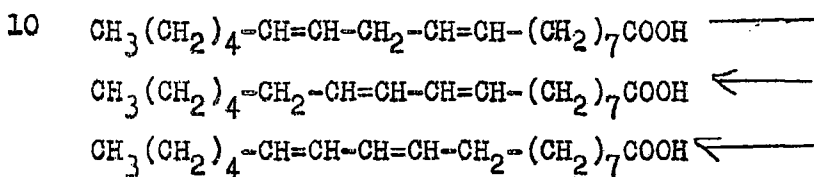
25 Son ejemplos del componente (II): los ácidos

409046

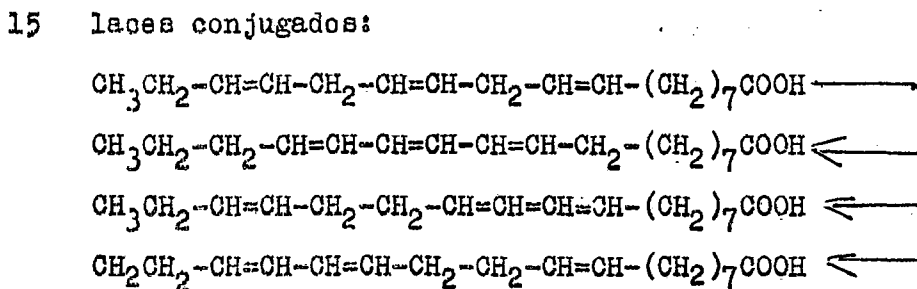
14 E. 1977



grasos deshidratados de aceite de ricino, ácidos grasos de linaza, y los llamados "ácidos isomergínicos", es decir ácidos grasos poliinsaturados que tienen al menos un par de dobles enlaces conjugados y se obtienen a partir de ácidos grasos con dobles enlaces aislados, por isomerización (desplazamiento de dobles enlaces) catalizada por álcalis. Así, por ejemplo, a partir de ácido linoleico se obtiene una mezcla de dos ácidos grasos que tienen dobles enlaces conjugados:



y a partir del ácido linolénico se obtiene una mezcla de tres ácidos grasos que tienen sistemas de dobles enlaces conjugados:



20 De modo similar, es posible isomerizar ácidos grasos poliénicos de peso molecular superior.

Como componente (III) se prefiere usar ácido acrílico o metacrílico, o una mezcla de los dos. Como compuesto fenólico (IV) se puede usar fenol o fenol sustituido en posición para- con un grupo elegido de

409046



14

entre alcoholos, arilos, $-\text{CH}_2\text{R}$, $-\text{OR}$, $-\text{COR}$ y $-\text{COOR}$, donde R es un alcoholo o un arilo.

Como componente (V) se usa preferiblemente ácido fumárico o maleico, o anhídrido maleico.

5 Las resinas obtenidas según esta invención mantienen un número suficiente de grupos carboxílicos libres, que, después de haber sido neutralizados por medio de una base, permiten que sean disueltas o emulsionadas, o, de cualquier modo, diluídas con agua.

10 Las resinas que no contienen fenol son especialmente adecuadas para ser aplicadas por medio de electrodeposición, mientras que las que contienen fenol son especialmente adecuadas para ser aplicadas por el método de inmersión.

15 La preparación de las resinas sin fenol puede efectuarse de varias maneras diferentes. Según uno de estos métodos, en la primera operación se prepara un aducto entre el ácido graso (II) monocarboxílico poliinsaturado y el ácido monocarboxílico (III) alfa-beta-
20 insaturado.

El aducto puede prepararse, por ejemplo, alimentando el ácido (III) alfa-beta-insaturado en un reactor que contiene ácido graso (II), mantenido a una temperatura comprendida entre 100° y 300°C .

25

409046



5 La alimentación del ácido alfa-beta-insatura
do (III) es regulada con base en el curso de la reac-
ción, para evitar un exceso de ácido alfa-beta-insatu-
rado (III) libre. El curso de la reacción puede seguir-
se por controles analíticos y manteniendo adecuadamente
el reflujo bajo control. La reacción puede efectuarse
en una atmósfera de gas inerte, en un reactor bajo pre-
sión o en un reactor provisto de un refrigerante de re-
flujo, en presencia o ausencia de disolventes inertes.

10 Al final de la reacción, es decir cuando el
índice de acidez del aducto ha alcanzado el valor de-
seado necesario para hacer soluble, diluible o emulsi-
nable la resina final en agua, la reacción es interrumpi-
da deteniendo la alimentación del ácido alfa-beta-in-
15 saturado.

El exceso de ácido alfa-beta-insaturado libre
en la mezcla de reacción puede extraerse por destilación
a presión atmosférica o bajo vacío, o en una corriente
de un gas inerte o vapor de agua.

20 Las reacciones que tienen lugar durante la
preparación del aducto pueden ser de diferente clase.
Entre ellas, la más probable es una reacción del tipo
de Diels-Alder. De hecho, el ácido alfa-beta-insaturado
puede adicionarse a los dobles enlaces conjugados pre-
25 sentes en el ácido graso (II) con la formación de es-

409046



te que, en ciertos casos, la adición del ácido monocarboxílico alfa-beta-insaturado continúa más allá de los valores previsibles con base en el número de dobles enlances conjugados ya presentes en el ácido graso. Es decir, la cantidad de ácido alfa-beta-insaturado que puede añadirse puede ser mayor que la que podría esperarse de una simple reacción de Diels-Alder.

De ello se deduce que en el caso en que el ácido graso (II) no contenga en su cadena ningún doble enlace conjugado, la reacción es igualmente posible. De hecho, si en el ácido graso (II) no hay presente ningún doble enlace conjugado, siempre se puede suponer, o bien que estos últimos se forman a partir de dobles enlaces aislados por isomerización catalítica o térmica, o bien que la reacción entre los componentes (II) y (III) tiene lugar según un mecanismo del tipo aquí descrito anteriormente, diferente del de la reacción de Diels-Alder.

Estos ejemplos de mecanismos de reacción no hacen sino probar las posibilidades de adición que pueden existir entre el ácido alfa-beta-insaturado y el ácido graso (II); es evidente, no obstante, que no tienen ningún valor limitativo para los objetos de esta invención.

Es posible evitar, o en cualquier caso redu-

409046



5 cir notablemente, la homopolimerización del ácido alfa-beta-insaturado efectuando la preparación del aducto entre el ácido graso (II) y el ácido alfa-beta-insaturado en presencia de inhibidores conocidos de polimerización, tales como quinonas, hidroquinonas, etc.

La clase de las reacciones de adición que tienen lugar entre los dos ácidos no pueden interpretarse exactamente.

10 De cualquier modo, es evidente que la posibilidad de añadir un ácido alfa-beta-insaturado a un ácido graso poli-insaturado es muy interesante desde un punto de vista práctico.

15 Esto permite sintetizar moléculas más complejas que contienen grupos carboxílicos libres, dotados de una considerable capacidad solubilizante con respecto al agua, después de una neutralización preliminar.

20 Para la preparación de las resinas hidrosolubles exentas de fenol, el aducto obtenido del ácido graso (II) y del ácido alfa-beta-insaturado (III) se hace reaccionar en una segunda operación con un compuesto orgánico (I) que contiene al menos un anillo de oxirano por molécula, preferiblemente una resina epoxídica.

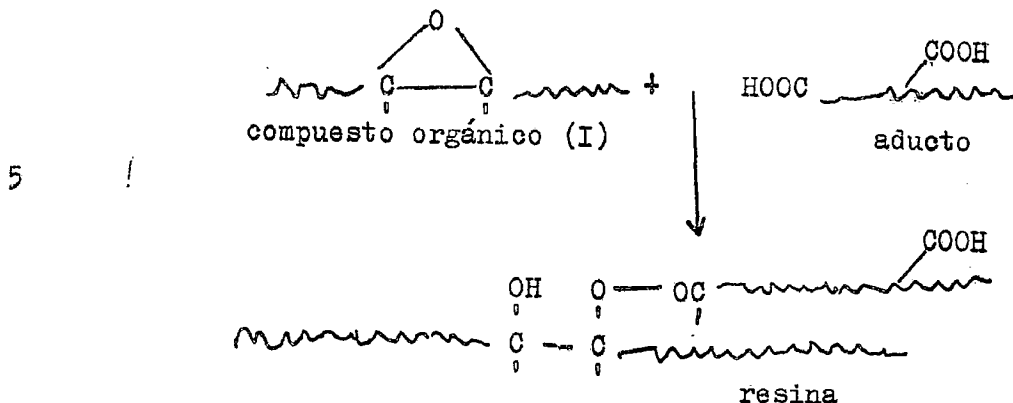
25 En este caso tiene lugar una reacción de adición entre un grupo carboxilo del aducto y el anillo de

409046

14 DEC 1972



oxiranos



10

Naturalmente, las proporciones entre el compuesto orgánico (I) y el aducto se elegirán de modo que se asegure la presencia, en la resina final, de un número de grupos carboxílicos libres suficientes para asegurar, tras una neutralización preliminar, la capacidad de disolución, dilución o emulsión de las resinas en agua.

15

La reacción para preparar la resina puede efectuarse sin dificultad colocando el compuesto orgánico (I) y el aducto, en proporciones adecuadas, en un reactor calentado a entre 50°C y 200°C, en presencia de un gas inerte, bien a presión atmosférica o superior a la atmosférica.

20

La reacción puede efectuarse también en presencia de catalizadores adecuados que constan de bases

25

6.11.72

409046

14



orgánicas o inorgánicas, tales como KOH, trietilamina, dimetiletanolamina, bencildimetilamina, etc.

El curso de la reacción se sigue controlando los valores del índice de acidez libre y de la viscosidad.

5

Una vez que la resina ha alcanzado las características deseadas de acidez y viscosidad, la reacción se interrumpe por enfriamiento. Este enfriamiento puede conseguirse por métodos conocidos, por ejemplo descargando la resina caliente del reactor a través de un cambiador de calor adecuado, o introduciendo directamente en el reactor un disolvente inerte.

10

El método ilustrado aquí anteriormente no es el único para obtener las resinas exentas de fenol.

15

Otro método, por ejemplo, puede consistir en preparar, en una primera operación, un producto de reacción entre un compuesto orgánico (I) que contiene el anillo de oxirano, y el ácido graso poli-insaturado (II), y en hacer reaccionar, en una segunda operación, el producto así obtenido con el ácido alfa-beta-insaturado (III).

20

Los procedimientos de reacción no son sustancialmente muy diferentes de los ya descritos.

25

La primera operación consiste sustancialmente en la preparación de un "éster epoxídico" (es decir,

409046

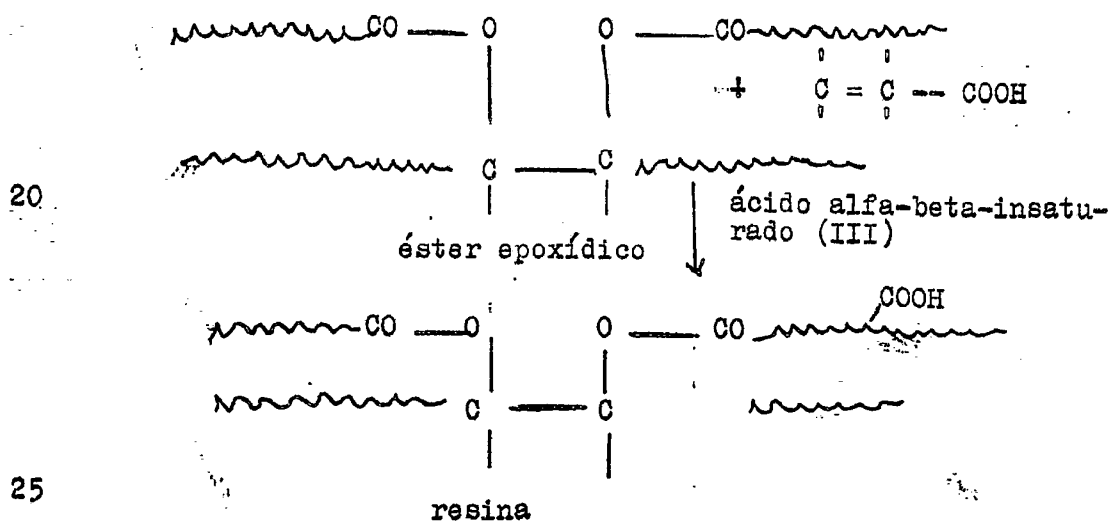


un éster obtenido de un compuesto epoxídico) según procedimientos conocidos.

La segunda operación de adición del ácido alfa-beta-insaturado puede efectuarse introduciendo el ácido, bien gradualmente o de una sóla vez al comienzo de la reacción, en presencia o ausencia de un disolvente inerte.

La temperatura puede elegirse en un amplio intervalo, dependiendo del tipo de compuestos que se hacen reaccionar, y en general está comprendida entre 100° y 300°C.

Este procedimiento conduce también, sustancialmente, al mismo tipo de resina. De hecho, las reacciones pueden representarse esquemáticamente de la manera siguiente:



409046



Las proporciones entre los componentes, y, por tanto, el número de grupos carboxilo que han de introducirse, se eligen adecuadamente en función del grado de solubilidad que se desea dar a la resina.

5 En general, se usan proporciones molares entre los componentes (I), (II) y (III) comprendidas entre 1:1:0,5 y 1:4:8.

10 El modo más conveniente de obtener la resina final deseada se elige según las características de los productos de partida, por ejemplo ácidos grasos (II) de alta o baja insaturación, o resinas epoxídicas de alto o bajo peso molecular, con uno o dos anillos de oxirano por molécula, etc., para evitar cuanto sea posible las reacciones secundarias perjudiciales, o
15 con el fin de reforzar las características particulares de las resinas acabadas, por ejemplo la solubilidad en agua, etc.

20 La resina preparada según uno de los métodos descritos aquí anteriormente es neutralizada finalmente con una base orgánica o inorgánica (NaOH, NH₄OH, mono-, di- o trietanolamina, trietilamina, mono- o di-propanolamina, etc), preferiblemente después de haber disuelto la propia resina en un disolvente adecuado, tal como éter monoetílico de etilenglicol o de dietilenglicol, diversos alcoholes (alcohol metílico, etílico,
25

409046

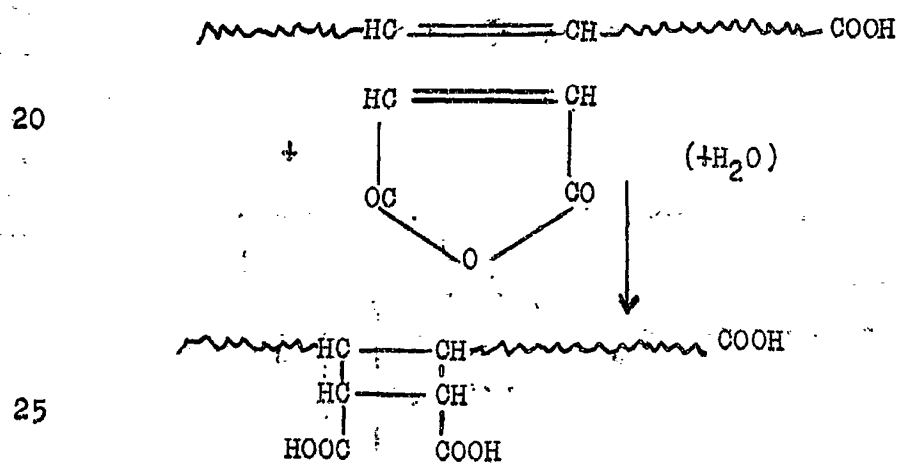


14 DE JUNIO DE 1977

n-butílico, isobutílico, etc), acetona, metiletilcetona, butilcellosolve, acetato de etilo y similares.

La posibilidad de preparar una resina soluble, diluible o emulsionable en agua según el procedimiento de esta invención, es muy interesante desde un punto de vista práctico. En efecto, los procedimientos conocidos para la introducción de grupos carboxilo en compuestos orgánicos destinados a la preparación de resinas para pinturas diluibles en agua prevén, por ejemplo, la reacción de uno o más enlaces dobles con anhídrido de ácido maleico.

Sin embargo, este procedimiento tiene inconvenientes considerables. En efecto, la reacción, por ejemplo, del anhídrido de ácido maleico con un ácido graso no saturado conduce a aductos que contienen un mínimo de tres grupos carboxílicos por cada molécula de ácido graso que ha reaccionado.



6.11.72

409046



Esta elevada funcionalidad ácida causa la formación de estructuras tridimensionales que son fácilmente gelificables durante la operación de esterificación subsiguiente con un compuesto orgánico que contiene anillos de oxirano o grupos hidroxílicos libres.

Por el contrario, según la presente invención el aducto tiene una funcionalidad ácida mucho menor (realmente es bifuncional) y por tanto tiene una tendencia más fuerte a dar estructuras lineales que son difíciles de gelificar.

Pueden conseguirse ventajas similares cuando la reacción del ácido alfa-beta-insaturado es efectuada directamente sobre el producto (éster epoxídico) obtenido por la reacción de ácido graso poli-insaturado con el compuesto orgánico que contiene el anillo de oxirano.

En efecto, cuando se hace reaccionar el anhídrido de ácido maleico según la técnica anterior con un producto de este tipo, la reacción progresa en dos direcciones:

la primera según la adición sobre los dobles enlaces del ácido graso, y la segunda de la esterificación sobre los grupos hidroxilo libres de la molécula de éster epoxídico, por ejemplo los que pertenecen a la resina epoxídica usada como componente (I).

409046



Evidentemente, la segunda reacción conduce a enlaces estéricos que son poco estables en un medio básico, con lo que, cuando se procede a la neutralización con bases para solubilizar la resina, tiene lugar
5 fácilmente una hidrólisis de este enlace estérico y, como este enlace estérico está conectado al grupo carboxilo solubilizante, ello conduce a que la resina pierda gradualmente con el tiempo su solubilidad en agua. Todo esto no ocurre cuando se usa un ácido monocarboxílico alfa-beta-insaturado en lugar de anhídrido
10 de ácido maleico, ya que la reactividad de este ácido, en lo que se refiere a la esterificación, es mucho menor que la del anhídrido de ácido maleico.

Las pinturas preparadas a partir de estas
15 resinas son particularmente adecuadas para ser aplicadas por medio de electrodeposición.

En los ensayos correspondientes se averiguó un poder excepcional de penetración de la pintura, con la que fué posible recubrir incluso el interior de artículos huecos, incluso en posiciones muy difíciles de
20 alcanzar con las pinturas de electrodeposición corrientes.

Estas resinas exentas de fenol pueden mostrar propiedades de auto-reticulación; en caso contrario, es necesario añadir hasta 50% de resinas reticuladas.
25

6.11.72

409046



tes adecuadas (especialmente resinas fenólicas, pero también resinas de urea o melamina), si se desean pinturas de curado en estufa. Si, por el contrario, se desean pinturas de secado al aire, es suficiente añadir hasta 20% de los secativos usuales (por ej. compuestos de plomo, cobalto, zirconio o zinc, tales como naftenato de cobalto).

La preparación de las resinas que contienen el compuesto fenólico puede efectuarse de varias maneras.

Según uno de los procedimientos de preparación, en una primera etapa se prepara un aducto entre el ácido graso (II) monocarboxílico poli-insaturado y el ácido monocarboxílico (III) alfa-beta-insaturado y/o el ácido dicarboxílico alfa-beta-insaturado o su anhídrido (V).

Cuando se usa el ácido monocarboxílico (III) alfa-beta-insaturado, el aducto puede prepararse, por ejemplo, introduciendo gradualmente el ácido alfa-beta-insaturado en un reactor que contiene ácido graso (II), mantenido a temperaturas comprendidas entre 100° y 300°C. El curso de la reacción puede controlarse analizando el producto de reacción y regulando adecuadamente el reflujo.

La reacción puede efectuarse en una atmósfe-

409046

14 DIC



ra de gas inerte, en un reactor a presión, o puede realizarse en un reactor provisto de un refrigerante de reflujo, en presencia o ausencia de disolventes inertes.

5 Al final de la reacción, es decir cuando el índice de acidez y la viscosidad del aducto han alcanzado los valores deseados, la reacción es interrumpida deteniendo la alimentación del ácido alfa-beta-insaturado. El exceso de ácido alfa-beta-insaturado libre en la mezcla de reacción puede eliminarse por destilación a presión atmosférica, o bajo vacío, o en una corriente de un gas inerte.

10 Las reacciones que tienen lugar entre el ácido alfa-beta-insaturado y el ácido graso poli-insaturado pueden ser de diferente clase: la reacción más probable es una del tipo de Diels-Alder. También en este caso la reacción de homopolimerización del ácido alfa-beta-insaturado puede evitarse, o al menos reducirse, efectuando la preparación del aducto en presencia de inhibidores de homopolimerización conocidos, tales como quinonas, hidroquinonas, etc.

15 Cuando se usa el ácido dicarboxílico alfa-beta-insaturado o su anhídrido (V), el aducto puede prepararse, por ejemplo, introduciendo en el reactor el ácido monocarboxílico poli-insaturado (II) y el com

409046

14 D



puesto (V), y haciendo que reaccionen a temperaturas comprendidas entre 150° y 300°C.

5 La reacción se efectúa en presencia de un gas inerte, en presencia o ausencia de un disolvente inerte tal como tolueno o xileno.

Las proporciones entre los componentes de reacción se escogen según la clase de los propios componentes y según las características de acidez del aducto que se desea preparar.

10 También en este caso las reacciones que tienen lugar pueden variar en su naturaleza, aunque aún sean reacciones de adición entre enlaces dobles.

La segunda etapa del procedimiento para la preparación de resinas que contienen fenol consiste en
15 hacer reaccionar el compuesto de oxirano (I) con el compuesto fenólico (IV). Esta reacción puede efectuarse, por ejemplo, introduciendo en el reactor el compuesto orgánico (I) y el compuesto fenólico (IV) en presencia o ausencia de disolventes inertes (por ej. tolueno, xileno) y de catalizadores adecuados, tales como KOH,
20 NaOH, LiOH, CO₃Na₂, bencildimetilamina, trietilamina, dimetiletanolamina, hidróxido de bencil-trimetilamonio; La temperatura de reacción está comprendida entre 60° y 200°C. La reacción puede efectuarse en una atmósfera
25 de un gas inerte, en un reactor a presión o en un reac-

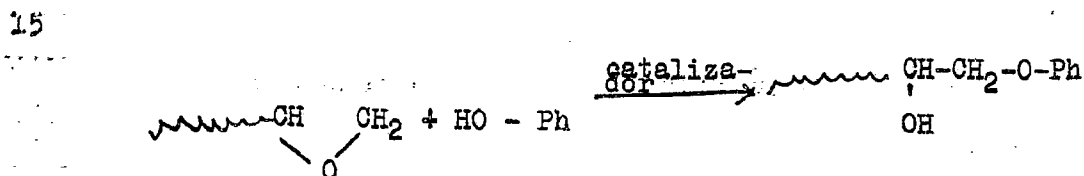
409046



tor provisto de un refrigerante de reflujo. El curso
de la reacción se sigue por exámenes analíticos. Entre
estos últimos, los más importantes son la determina-
ción del equivalente de epóxido y, en algunos casos,
5 del tanto por ciento de residuo seco.

Usualmente, la reacción se interrumpe cuan-
do la determinación del equivalente de epóxido de valo-
res muy altos, y en ciertos casos, valores prácticamen-
te infinitos.

10 Las reacciones que tienen lugar entre el com-
puesto de oxirano (I) y el compuesto fenólico (IV) con-
sisten principalmente en la apertura del anillo de
oxirano, con la consiguiente formación de enlaces de
éter:



20 donde Ph es fenilo o fenilo sustituido en posición
para.

La operación final del procedimiento que
conduce a las resinas que contienen fenol es efectua-
da haciendo reaccionar, en proporciones adecuadas,
25 el "éter epoxídico" (un éter derivado de un compues-

409046



to epoxídico), obtenido por reacción entre el compues-
to orgánico (I) y el compuesto fenólico (IV), con el
aducto obtenido por reacción entre el ácido graso mo-
nocarboxílico poli-insaturado (II) y el ácido alfa-be-
5 ta-insaturado (III) y/o el ácido dicarboxílico alfa-be-
ta-insaturado o su anhídrido (V).

La esterificación entre el aducto y el éter
epoxídico se realiza en un reactor calentado a una tem-
peratura comprendida entre 150° y 250°C, en presencia
10 de un gas inerte a presión atmosférica, y preferible-
mente en condiciones de recirculación, usando un disol-
vente inerte (por ej. xileno) capaz de formar una mez-
cla azeotrópica con el agua de reacción.

El curso de la reacción se sigue comprobando
15 los valores del índice de acidez y de la viscosidad del
producto.

Una vez que la resina ha alcanzado las carac-
terísticas deseadas de acidez y viscosidad, la reacción
se interrumpe enfriando el reactor. Este enfriamiento
20 puede lograrse por medios convencionales o introduciendo
directamente en el reactor un diluyente de la resi-
na.

Otro método para obtener las resinas que con-
tienen fenol de esta invención es el siguiente:

25 En una primera operación, se prepara el éter

409046



epoxídico entre el compuesto de oxirano (I) y el compuesto fenólico (IV) siguiendo los procedimientos anteriormente descritos. El compuesto intermedio así obtenido se hace reaccionar en una segunda operación con
5 el ácido graso monocarboxílico (II) poli-insaturado, a temperaturas comprendidas entre 150° y 260°C. La reacción que tiene lugar es una esterificación que se realiza siguiendo los procedimientos típicos de las esterificaciones. Después, la resina así obtenida es carboxilada por medio del ácido alfa-beta-insaturado
10 (III) y/o por medio del ácido dicarboxílico alfa-beta-insaturado o su anhídrido (V).

La introducción de los grupos carboxílicos se efectúa por adición de los compuestos alfa-beta-insaturados entre los dobles enlaces del ácido graso poli-insaturado, a temperaturas comprendidas entre 100°
15 y 250°C. Esta operación de reacción es efectuada en una corriente de un gas inerte. La cantidad de compuesto alfa-beta-insaturado, es decir el número de grupos carboxílicos solubilizantes que ha de introducirse, se
20 selecciona adecuadamente según el grado de solubilidad en agua que se desea dar a la resina.

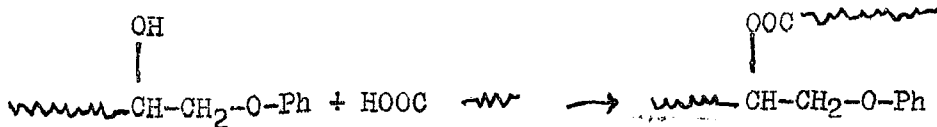
Las reacciones principales que tienen lugar cuando se adopta este segundo método pueden indicarse
25 esquemáticamente como sigue:

409046

14 DIC



1)



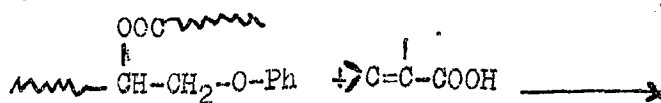
5

éter epoxídico

ácido poli-insaturado (II)

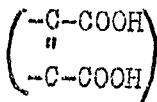
resina intermedia

2)

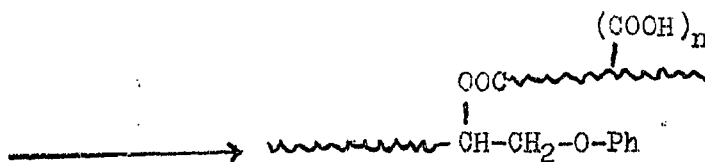


10

resina intermedia



compuesto alfa-beta-insaturado



15

resina final

donde n es la proporción mínima de grupos carboxilo necesarios para hacer soluble en agua a la resina.

Las proporciones molares empleadas generalmente entre los componentes (I), (IV), (II), (III) y/o (V) son las comprendidas entre 1:1:1:0,5 y 1:2,5:12:8.

20

25

La resina preparada según uno de los procedimientos descritos es, finalmente, neutralizada, preferiblemente tras disolución de la propia resina en un

409046

14 DIC. 1972



disolvente como en el caso de las resinas exentas de fenol.

5 Las resinas que contienen fenol pueden tener, en ciertos casos, propiedades de auto-reticulación; no obstante, en general se requiere una adición de hasta 50% de resinas reticulantes adecuadas (especialmente resinas fenólicas, pero también resinas de urea o melamina) si se desean pinturas de curado en estufa. Si, por el contrario, han de prepararse pinturas de secado al aire, es suficiente una adición de hasta 20% de los secativos comunes (compuestos de plomo, cobalto, zirconio o zinc, tal como el naftenato de cobalto).

10

15

Las resinas obtenidas según esta invención se emplean en la producción de pinturas que pueden diluirse en agua y usarse para el recubrimiento de superficies para fines decorativos y de protección.

20

Las pinturas obtenidas de estas resinas se caracterizan por una resistencia excepcional a los agentes corrosivos tales como las disoluciones salinas, alcalinas o ácidas, etc., y son particularmente adecuadas para la protección de hierro contra la corrosión.

25

A continuación se da un número de ejemplos ilustrativos sobre la preparación de las resinas y sobre su uso en la preparación de pinturas, ejemplos

409046

14 DI



que no tienen un carácter limitativo con respecto al objeto de la invención.

EJEMPLO 1

5 En este ejemplo, los ácidos grasos usados fueron ácidos grasos deshidratados de aceite de ricino (Victor Wolf Ltd.). El ácido alfa-beta-insaturado era ácido acrílico.

10 El inhibidor de homopolimerización era hidroquinona.

Las proporciones en peso entre los reaccionantes usados eran las siguientes:

- ácidos grasos 400
- ácido acrílico 80
- 15 - hidroquinona 0,5
- disolvente inerte (xileno) 1,5

20 La adición de ácido alfa-beta-insaturado al ácido graso se efectuó a una temperatura comprendida entre 255° y 260°C, en condiciones de reflujo. El ácido alfa-beta no saturado fué añadido al reactor gradualmente durante la reacción.

25 El curso de la reacción se siguió controlando, a intervalos regulares de tiempo, el índice de acidez (mg. de KOH por g.) y la viscosidad (Gardner-Holdt) del producto de reacción. Una vez que el produc

409046

13 D13



to hubo alcanzado valores de la acidez comprendidos en
tre 255 y 265, y una viscosidad comprendida entre Y
y Z₂, la reacción fue interrumpida y el ácido alfa-be-
ta-insaturado libre fue eliminado usando una corriente
5 de gas inerte (nitrógeno) juntamente con vacío.

El aducto preparado como se ha descrito pue-
de usarse para la preparación de resinas hidrosolu-
bles.

EJEMPLO 2

10

En este ejemplo, los ácidos grasos usados fue-
ron los "ácidos isomergínicos del tipo SY" de la "Ham-
burger Fettchemie Brinckman & Mergell GmbH".

El ácido no saturado era ácido acrílico.

15

El inhibidor de homopolimerización era hidro-
quinona.

Las proporciones en peso entre los reaccionan
tes eran:

- ácidos grasos	400
- ácido acrílico	85
- hidroquinona	0,5
- disolvente inerte (xileno)	2,0

20

25

La adición del ácido alfa-beta-insaturado al
ácido graso fue efectuada a entre 250° y 255°C, en con-
diciones de reflujo. Los procedimientos de operación

409046



y control de la reacción fueron los mismos descritos en el ejemplo 1.

El producto final o aducto así preparado tenía un índice de acidez variable entre 260 y 270, mientras que la viscosidad Gardner-Holdt estaba comprendida entre Z y Z_3

El aducto preparado como se ha descrito anteriormente puede usarse para la preparación de resinas hidrosolubles.

10

EJEMPLO 3

En este ejemplo, los ácidos grasos usados fueron los "ácidos isomergínicos del tipo SK" de la Hamburger Fettchemie Brinckman & Mergell GmbH.

15

El ácido alfa-beta-insaturado era ácido acrílico.

El inhibidor de homopolimerización era hidroquinona.

20

Las proporciones en peso entre los reactivos eran:

- ácidos grasos	400
- ácido acrílico	40
- hidroquinona	0,3
- disolvente inerte (xileno)	2,0

25

La adición de ácido alfa-beta-insaturado al

6.11.72

409046



5 ácido graso fué efectuada según los procedimientos de
operación descritos en el ejemplo 1. El aducto así pre-
parado tenía un índice de acidez que variaba entre
230 y 240, mientras que la viscosidad Gardner-Holdt es-
ta comprendida entre P y S. El aducto preparado se-
gún los procedimientos ya descritos aquí anteriormente
puede usarse para la preparación de resinas hidrosolu-
bles.

10 EJEMPLO 4

El aducto preparado como en el ejemplo 1 se
usó para la preparación de una resina hidrosoluble,
adicionándose a los anillos de oxirano de una resina
epoxídica.

15 La resina epoxídica usada para este fin era
la resina DER 661 (Dow). El catalizador usado era ben-
cildietilamina. El aducto, la resina epoxídica y el ca-
talizador se cargaron en el reactor en las siguientes
proporciones en peso:

20	- resina epoxídica	525
	- aducto	365
	- catalizador	0,2

25 La reacción fue efectuada a una temperatura
entre 130° y 140°C, en presencia de un gas inerte. El
curso de la reacción fue controlado midiendo, a inter-

409046



valos de tiempo regulares, el índice de acidez y la viscosidad.

Una vez que la resina hubo alcanzado un índice de acidez comprendido entre 55 y 60, y una viscosidad de entre Z y Z_3 en forma de una disolución al 60% en xileno, la reacción fue interrumpida enfriando el reactor e introduciendo el disolvente de la resina en el reactor.

El disolvente usado para este fin era butilcellosolve. La resina fue descargada del reactor a 70% de residuo seco.

EJEMPLO 5

El aducto preparado como se ha descrito en el ejemplo 2 se usó para la preparación de una resina hidrosoluble, adicionándolo a los anillos de oxirano de una resina epoxídica.

La resina epoxídica usada era la Epon 1001 (Shell). El catalizador usado era hidróxido de benciltrimetilamonio.

El aducto, la resina epoxídica y el catalizador se introdujeron todos en el reactor en la siguientes proporciones en peso:

- resina epoxídica	500
- aducto	400

409046



- catalizador 0,2

La reacción fue efectuada a una temperatura entre 130° y 140°C, en presencia de un gas inerte.

5 El curso de la reacción se siguió como se ha descrito en el ejemplo 4. La resina así preparada tenía un índice de acidez que variaba de 50 a 60 y una viscosidad comprendida entre Z_2 y Z_4 en forma de una disolución al 60% en xileno.

10 El disolvente de la resina era alcohol isobutílico. La resina fue descargada del reactor a 60% de residuo seco.

EJEMPLO 6

15 El aducto preparado como se ha descrito en el ejemplo 3 se usó para preparar una resina hidrosoluble adicionándolo a los anillos de oxirano de una resina epoxídica.

20 La resina epoxídica usada para este fin era Araldit GY 250 (CIBA).

25 El catalizador usado era trietilamina. La reacción fue efectuada a una temperatura comprendida entre 150° y 160°C, en presencia de un gas inerte. El aducto, la resina epoxídica y el catalizador se cargaron en el reactor en las siguientes proporciones en peso:

6.11.72

409046



- resina epoxídica 380
- aducto 700
- catalizador 0,2

5 El curso de la reacción fue controlado como se ha descrito en el ejemplo 4. La resina preparada tenía un índice de acidez comprendido entre 44 y 55, y una viscosidad de H a M en forma de disolución al 60% en xileno.

10 El disolvente usado era alcohol n-butílico. La resina fue descargada del reactor a 80% de residuo seco.

EJEMPLO 7

15 En este ejemplo, los ácidos grasos usados fueron los ácidos grasos deshidratados de aceite de ricino (Victor Wolf Ltd.) y los ácidos grasos de aceite de linaza (Massa). La resina epoxídica usada era Epon 1001 (Shell). El ácido alfa-beta-insaturado era ácido acrílico.

20 En una primera operación se preparó éster epoxídico, y después éste se hizo reaccionar con ácido acrílico.

Las proporciones entre los reaccionantes usados eran las siguientes:

- 25 - resina epoxídica 500.

409046



- ácidos grasos deshidratados de
aceite de ricino 600
- ácidos grasos de aceite de li-
naza 475
- 5 - disolvente inerte (xileno) 50
- ácido acrílico, 80

La esterificación fue efectuada a temperatu-
ras variables entre 230° y 250°C, en condiciones de
recirculación, para eliminar el agua de reacción. Una
10 vez que el éster epoxídico había alcanzado una acidez
comprendida entre 20 y 35, y una viscosidad Gardner-
Holdt de entre E y G en forma de disolución al 60% en
butilcellosolve, la temperatura del reactor fue dismi-
nuida por enfriamiento a 200°-220°C.

15 A esta temperatura se empezó la introducción
gradual de ácido acrílico para efectuar la reacción de
adición del ácido acrílico sobre los ácidos grasos que
formaban parte del éster epoxídico.

20 Esta segunda operación de la reacción fue
efectuada en condiciones de reflujo. Una vez que el
producto hubo alcanzado un índice de acidez compendi-
do entre 55 y 65, y una viscosidad comprendida entre
X y Z, la reacción fue interrumpida por enfriamiento
y eliminando el monómero acrílico libre como se ha
25 descrito en el ejemplo 1.

409046

14 DIC



La resina así obtenida fue diluída después hasta un 70% en alcohol isobutílico.

EJEMPLO 8

5 En este ejemplo, los ácidos grasos usados eran los ácidos grasos deshidratados de aceite de ricino. (Victor Wolf Ltd.).

La resina epoxídica usada era "Epikote DX 20" (Shell).

10 El ácido alfa-beta-insaturado usado era ácido acrílico. El inhibidor de la homopolimerización del monómero acrílico era hidroquinona.

15 Como en el ejemplo 7 anterior, la reacción tuvo lugar en dos etapas. En la primera etapa se preparó el éster epoxídico, mientras que en la segunda etapa se añadió el ácido acrílico al ácido graso del éster epoxídico.

Las proporciones en peso usadas entre los reaccionantes fueron:

20 - resina epoxídica 450
- ácidos grasos 700
- disolvente inerte (xileno) 50
- hidroquinona 0,5
- ácido acrílico 80

25 Aunque para la esterificación se procede co-

409046



5 mo en el ejemplo anterior, en la segunda etapa de la reacción, después de haber enfriado el éster epoxídico en el reactor a temperaturas variables de 100° a 120°C, se añadió ácido acrílico y después la temperatura del reactor se llevó a entre 200° y 220°C.

La reacción de adición se efectuó a esta temperatura en condiciones de reflujo.

10 Una vez que la resina hubo alcanzado un índice de acidez entre 55 y 65 y una viscosidad entre V e Y, fue enfriada y el monómero acrílico libre fue eliminado como se ha descrito en el ejemplo 1.

La resina fue diluída hasta 60% en butilcellosolve.

15 EJEMPLO 9

Las resinas hidrosolubles preparadas como se ha descrito en los ejemplos 4, 5, 6, 7 y 8 se usaron para la preparación de pinturas hidrosolubles.

20 En este ejemplo, la resina preparada como se ha descrito en el ejemplo 4 se neutralizó con trietilamina hasta un pH de entre 9,2 y 9,7, y fue transformada en una pintura diluible en agua de la manera siguiente:

25 La resina fue pigmentada introduciéndola, juntamente con los pigmentos, en un molino, usando

409046



las siguientes proporciones en peso:

- resina neutralizada 150
- agua desionizada 100
- dióxido de titanio rutilo 120

5 Esta carga fue molida con bolas de esteatita durante 12 horas, y el material molido fue transformado después en pintura añadiéndole, bajo agitación, 430 g. de resina neutralizada, 100 g. de resina de melamina (hexametoximelamina) y agua desionizada,
10 hasta alcanzar un total de producto seco de 10%.

 En la pintura se introdujo un electrodo conectado al polo negativo de un generador de corriente continua. A una distancia adecuada (mínimo 10 cm.) se introdujo una placa de hierro fosfatada conectada al
15 polo positivo del generador. Dejando pasar durante 2 minutos a voltajes variables comprendidos entre 50 y 300 voltios, se obtuvo una película homogénea y adherente, que, después de ser curada en una estufa a
20 180°C, se hizo insoluble y altamente resistente a la corrosión y a las tensiones mecánicas.

 Es importante observar el aumento continuo y gradual de la cantidad de pintura electrodepositada sobre el ánodo, dependiendo del voltaje aplicado:

25

409046



Voltaje aplicado	Cantidad de pintura electrodepositada
50 voltios	0,1 mg/cm. cuadrado
100 "	0,3 " "
150 "	0,6 " "
200 "	1,3 " "
250 "	3,0 " "
300 "	4,8 " "

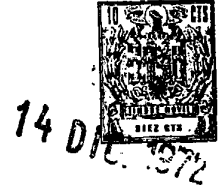
Además, se observó que la pintura así preparada estaba dotada de un alto poder de penetración.

El ensayo fue efectuado pintando un objeto de forma cilíndrica con un fondo cerrado. Este cilindro, de chapa de acero corriente, tenía un diámetro de 50 mm. y una altura de 70 mm.

Sobre la pared del cilindro, cerca del fondo, había un orificio de 5 mm. de diámetro. El cilindro fue sumergido en el baño de electrodeposición hasta los 3/4 de su altura. Dejando pasar a través del mismo, durante 2 minutos, una corriente continua con un voltaje variable de 100 V a 130 voltios, el orificio de 5 mm. fue suficiente para permitir un recubrimiento interior y exterior completo del cilindro. Después de un curado en una estufa a 180°C, el espesor de la película interior de pintura era tal que aseguraba una resistencia muy elevada a la corrosión.

6.11.72

409046



EJEMPLO 10

La resina preparada como se ha descrito en el ejemplo 5 fue neutralizada con dietanolamina hasta un pH comprendido entre 8,2 y 8,7, y después fue transformada en una pintura diluible en agua, de la manera siguiente:

La resina fue pigmentada introduciéndola, juntamente con los pigmentos, en un molino, en las siguientes proporciones en peso:

10	- resina neutralizada	75
	- dióxido de titanio rutilo	190
	- talco micronizado	30
	- barita micronizada	30
	- negro de humo	2
15	- agua desionizada	160

La carga fue molida con bolas de esteatita durante 48 horas, y el producto molido fue transformado en pintura añadiéndole 290 g. de resina neutralizada, 40 g. de resina de melamina (hexametoximelamina) y 183 g. de agua desionizada.

La pintura fue aplicada sobre un soporte metálico por procedimientos convencionales (por ej. por inmersión, recubrimiento por fluencia, rociado o a brocha). El secado de la película de recubrimiento fue efectuado por cocción en una estufa a 180°C. La pe-

409046

14 Dic. 1972



lícula así obtenida mostraba características estéticas satisfactorias, una alta resistencia a la niebla salina según normas ASTM, y a las tensiones mecánicas.

EJEMPLO 11

5

Las resinas hidrosolubles preparadas como se ha descrito en los ejemplos nos. 6, 7 y 8 fueron neutralizadas con trietilamina hasta un pH comprendido entre 9,0 y 9,5, y después fueron transformadas en pinturas diluibles en agua de la manera siguiente:

10

- resina neutralizada	75
- dióxido de titanio rutilo	190
- talco micronizado	30
- barita micronizada	30
- negro de humo	2
- agua desionizada	160

15

La carga fue molida por medio de bolas de esteatita durante 48 horas, y el material molido fue transformado, con agitación, en pintura añadiéndole 290 g. de resina neutralizada, 20 g. de naftenato de cobalto y 203 g. de agua desionizada.

20

La pintura fue aplicada sobre un soporte metálico por procedimientos convencionales (por ej. por inmersión, recubrimiento por fluencia, rociado o a

25

6.11.72

409046



brocha). Se obtuvo una película continua y homogénea que, una vez secada en aire a temperaturas comprendidas entre 15° y 40°C, mostraba un aspecto brillante, tenía buenas propiedades de llenado y no era pegajosa, al mismo tiempo que tenía una alta resistencia a la corrosión y a las tensiones mecánicas.

EJEMPLO 12

Preparación de un aducto a partir de los componentes (II) y (III).

Los ácidos grasos empleados en este ejemplo eran los ácidos grasos deshidratados del aceite de ricino (Victor Wolf Ltd.).

El ácido alfa-beta-insaturado era ácido acrílico.

El inhibidor de la homopolimerización del ácido acrílico era hidroquinona. Las proporciones en peso entre los reaccionantes eran las siguientes:

- ácidos grasos	400
- ácido acrílico	80
- hidroquinona	0,5
- disolvente inerte (xileno)	1,5

El ácido acrílico se añadió al ácido graso poli-insaturado a una temperatura entre 255° y 260°C, en condiciones de reflujo.

409046



El ácido acrílico se añadió gradualmente al reactor durante la reacción.

5 La marcha de la reacción fue seguida controlando periódicamente tanto el índice de acidez (mg. de KOH/g.) como la viscosidad (Gardner-Holdt) del producto de reacción.

10 Tan pronto como el producto alcanzó valores del índice de acidez comprendidos entre 255 y 265, y valores de viscosidad comprendidos entre Y y Z₂, la reacción fue interrumpida y el ácido acrílico libre fue eliminado por medio de una corriente de gas inerte (nitrógeno), bajo vacío.

15 Se obtuvo así un aducto que era un compuesto intermedio para la preparación de resinas solubles en agua según esta invención.

EJEMPLO 13

Preparación de un "éter epoxídico" a partir de los componentes (I) y (IV).

20 La resina epoxídica empleada era Araldit GY 250 (CIBA).

El compuesto orgánico (IV) era fenol.

El catalizador usado era potasa alcohólica

N/2.

25 La resina epoxídica, el fenol y el cataliza

409046

14 DIC.



dor se introdujeron en el reactor en las siguientes proporciones en peso:

- resina epoxídica 380
- fenol 200
- 5 - catalizador 0,1

10 La reacción fue efectuada a temperaturas comprendidas entre 120° y 260°C. El curso de la reacción fue seguido midiendo el equivalente de epóxido del producto de la reacción y el tanto por ciento de residuo seco.

La reacción fue terminada cuando el equivalente de epóxido había alcanzado valores prácticamente infinitos.

15 De este modo se obtuvo una resina termoplástica sólida, de color claro, que constaba principalmente del éter difenólico de la Araldit GY 250, que es un compuesto intermedio para la preparación de la resina soluble en agua de esta invención.

20 EJEMPLO 14

Preparación de un "éter epoxídico" a partir de los componentes (I) y (IV).

25 La resina epoxídica usada en este ejemplo es DER 661 (Dow). El compuesto orgánico (IV) es fenol.

409046

14 DIC. 1972



El catalizador usado es bencildimetilamina.

Las proporciones en peso entre los reaccionantes eran las siguientes:

	- resina epoxídica	1050
5	- fenol	200
	- catalizador	0,5

Los procedimientos de reacción fueron los mismos que los descritos en el ejemplo 13.

EJEMPLO 15

10

Preparación de una resina soluble en agua.

15

El aducto preparado como se ha descrito en el ejemplo 12 y el éter de difenol (éter epoxídico) preparado como se ha ilustrado en el ejemplo 13, se emplearon para preparar una resina soluble en agua.

Con este fin, los compuestos intermedios fueron introducidos en un reactor en las siguientes proporciones en peso:

	- éter epoxídico del ejemplo 13	600
20	- aducto del ejemplo 12	700

La mezcla fue calentada después hasta 240°C, bajo agitación y bajo una atmósfera de gas inerte.

25

El curso de la reacción de esterificación fue controlado midiendo periódicamente el índice de acidez y la viscosidad.

409046

74 Dic



5 Cuando la resina alcanzó un índice de acidez comprendido entre 60 y 65, y una viscosidad de entre Z y Z_2 en forma de disolución al 60% en xileno, la reacción fue interrumpida enfriando el reactor. La resina fue diluída hasta 80% de residuo seco en butilcellosolve.

EJEMPLO 16

Preparación de una resina soluble en agua.

10 Para preparar una resina soluble en agua se usó el compuesto intermedio (éter epoxídico) preparado como en el ejemplo 14.

15 Con este fin, el compuesto intermedio fue introducido en un reactor, juntamente con los ácidos grasos de aceite de linaza (Victor Wolf Ltd.), en las siguientes proporciones en peso:

- éter epoxídico del ejemplo 14	560
- ácidos grasos de linaza	750
- catalizador	0,5
20 - disolvente inerte (xileno)	50

El catalizador usado para este fin fue estearato estannoso.

25 La reacción de esterificación se efectuó a 200° - 260° C, en una atmósfera de gas inerte y en condiciones de recirculación.

409046



Tan pronto como la resina alcanzó un índice de acidez entre 20 y 30, y un valor de viscosidad, del producto como tal, entre Z₄ y Z₆, la mezcla de reacción fue enfriada a 150°C, se introdujeron 80 partes en peso de anhídrido de ácido maleico en el reactor, y la reacción se efectuó durante aproximadamente 1,5 a 2,0 horas, a una temperatura comprendida entre 190° y 200°C, en una corriente de gas inerte.

Trabajando de este modo, la resina alcanzó un índice de acidez final de entre 50 y 55, y un valor de viscosidad de entre Y y Z₃, en forma de disolución en butilcellosolve al 80%.

EJEMPLO 17

Preparación de una pintura diluible en agua.

La resina soluble en agua preparada según el ejemplo 15 puede emplearse para producir una pintura diluible con agua.

En este ejemplo, esta resina, neutralizada con trietilamina hasta un valor de pH comprendido entre 9,2 y 9,7, fue transformada en una pintura introduciendo la resina, juntamente con los pigmentos, en un molino de bolas de esteatita, en las siguientes proporciones en peso:

- pigmento (dióxido de titanio rutilo) 500

409046



- resina neutralizada 500
- agua desionizada 500

5 La carga fue molida durante 12 horas y el producto molido fue transformado en pintura añadiéndole, bajo agitación, 500 partes en peso de resina neutralizada, 200 partes en peso de resina de melamina de reticulación (hexametoximelamina) y agua desionizada en una cantidad suficiente para dar un total de producto seco de 10%.

10 Un electrodo conectado al polo negativo de un generador de corriente continua fue sumergido en la pintura.

15 A una distancia adecuada se introdujo una placa de hierro fosfatada conectada al polo positivo de dicho generador.

20 Haciendo pasar una corriente alterna a través del baño durante 2 minutos, a un voltaje comprendido entre 50 y 220 voltios, se obtuvieron películas homogéneas y adherentes que, una vez curadas en una estufa a 180°C, se hicieron insolubles y altamente resistentes a la corrosión y a las tensiones mecánicas.

EJEMPLO 18

25 Preparación de una pintura diluible en agua.

409046



La resina preparada como se ha descrito en el ejemplo 16 fue diluída con butilcellosolve hasta un 80% de residuo seco, neutralizada con trietilamina hasta un valor de pH de entre 9 y 9,5, y después transformada en una pintura diluible en agua de la manera siguiente.

La resina fue pigmentada introduciéndola, juntamente con pigmentos adecuados, en un molino de bolas de esteatita, en las siguientes proporciones en peso:

- resina neutralizada	75
- pigmento (dióxido de titanio rutilo)	190
- talco	30
- barita	30
- negro de humo	2
- agua desionizada	160

Esta carga fue molida durante 12 horas, y el producto molido fue convertido en pintura, bajo agitación, mezclándolo con 300 partes en peso de resina neutralizada, con 15 partes en peso de resina de fenol reticulante (Methylon 75108, producida por la General Electric Co.) y con 180 p. en peso de agua desionizada.

Esta pintura fue aplicada por procedimientos convencionales (inmersión, rociado, con brocha) sobre

409046



artículos metálicos manufacturados. Se obtuvo de este modo una película continua homogénea que, una vez curada en una estufa a 160^o-220^oC, tenía un aspecto brillante, con buenas propiedades de llenado, no pegajosa y altamente resistente a la corrosión.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Italia, con fecha 29 de Noviembre de 1.971, bajo el Número 31773 A/71, y 8 de Febrero de 1.972, Número 20333 A/72, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

- REIVINDICACIONES -

20

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,

6.11.72

47 -

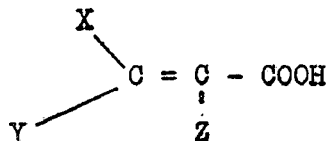
409046

14 DIC.



son los siguientes:

1.- Un procedimiento para la preparación de resinas ácidas que, después de haber sido neutralizadas con bases, son o solubles, o emulsionables, o diluibles con agua, que constan o comprenden el producto de reacción entre: (I) un compuesto orgánico con un peso molecular medio comprendido entre 100 y 20.000, que contiene al menos un anillo de oxirano por molécula; (II) al menos un ácido graso monocarboxílico poli-insaturado que tiene de 8 a 20 átomos de carbono y más de un doble enlace $C = C$, y (III) un ácido monocarboxílico alfa-beta-insaturado del tipo:



donde X, Y y Z, iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno, o grupos alcoholilo o arilo, caracterizado porque prevé en una primera etapa la formación de un aducto entre los componentes (II) y (III) y en una segunda etapa la reacción del componente (I) con el aducto así obtenido.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque prevé la formación, en una primera etapa, de un éster epoxídico a partir de los componentes (I) y (II), y en una segunda etapa la subsi-

ME 25

6.11.72

409046

14 DIC. 1

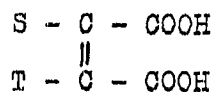


guiente reacción del componente (III) con el éster epoxídico así obtenido.

3.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que se usan temperaturas de reacción comprendidas entre 100° y 280°C.

4.- Un procedimiento para la preparación de resinas según la reivindicación 1, en el que las resinas comprenden o constan del producto de reacción de los componentes (I) (II) (III) y de un componente adicional (IV) que consta de un compuesto fenólico, en las que el componente (III), está total o parcialmente sustituido por un componente (V) que consta de un ácido dicarboxílico alfa-beta-insaturado (o su anhídrido) del tipo:

15



donde S y T, iguales o diferentes entre sí, representan hidrógenos o grupos alcohilo o arilo, caracterizado porque prevé la formación de un aducto entre los componentes (II) y (III) y/o (V) a una temperatura comprendida entre 100° y 300°C, y la subsiguiente esterificación, a una temperatura comprendida entre 150° y 250°C, de este aducto con un compuesto intermedio obtenido haciendo reaccionar componente (I) con componen-

ME 25

6.11.72

409046



te (IV) a una temperatura comprendida entre 60° y 200°C.

5.- Un procedimiento para la preparación de las resinas según la reivindicación 1, caracterizado porque prevé la formación de un compuesto intermedio entre los componentes (I) y (IV) a una temperatura comprendida entre 60° y 200°C, la esterificación de este compuesto intermedio con componente (II) a una temperatura comprendida entre 150° y 260°C, y, al final, la reacción del producto así obtenido con componente (III) y/o (V) a una temperatura comprendida entre 100° y 250°C.

6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 4 y 5, en el que se hace uso de compuestos inhibidores de homopolimerización para el componente (III), tales como quinonas e hidroquinonas.

7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 4 y 5, en el que se hace uso de bases orgánicas o inorgánicas como catalizadores para la reacción del componente (I) con el aducto entre los componentes (II) y (III) o con el componente (IV), tales como bencildimetilamina, trietilamina, dimetiletanolamina, hidróxido de benciltrimetilamonio, KOH, NaOH, LiOH, CO_3Na_2 .

CE

409046



8.- Un procedimiento para la preparación de resinas ácidas.

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

5

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

Madrid, 23 ABR. 1975

P.A.

Alberto de Eizaguru
Por Poder

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "A. de Eizaguru".

Handwritten initials "ME" in dark ink.

18-4-75
VGD.