

M-7-9646C
EX-JA-II



415706

nº 415.706

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

 MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

entidad japonesa, domiciliada en No. 2-5,
Kasumigaseki 3-Chome, Chiyoda-Ku, Tokyo,
Japón, relativa a:

"METODO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPO
SICION DE PINTURA BLANCA PARA EL TRAFICO
Y SIMILARES"

=====

Inventores: Kinya Mizui y Hiroshi Wakumoto

Prioridad: Solicitud de patente en Japón nº
57161/1972 de fecha 8 junio 1972.

415706



Inv. No. CO9D;E01F

MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. CAMPO TECNICO DE LA INVENCION

5. Esta invención se refiere a la preparación de una composición de pintura blanca de tráfico del tipo que funde en caliente y que tiene una mejor fluencia cuando se aplica.

2. DESCRIPCION DE LA TECNICA ANTERIOR

10. Anteriormente, se ha producido una composición de pintura blanca de tráfico del tipo que funde en caliente por medio de la mezcla de una carga tal como óxido de titanio, cuentas de vidrio, carbonato cálcico, flor de zinc o piedra triturada y una resina aglomerante, tal como una resina modificada por colofonia o una resina de hidrocarburo o un plastificante tal como un alquido modificado con aceite vegetal, polibuteno o un aceite mineral. Sin embargo, la
15. resina modificada por colofonia utilizada como resina aglomerante tiene el defecto de ser inestable, con respecto a las crecientes exigencias, debido a que está principalmente compuesta por un material natural. Por otra parte, la resina de hidrocarburo, representada por las resinas de petróleo, cuando se añade óxido de titanio (que es esencial para
- 20.

415706



la preparación de una pintura blanca) tiene una fluencia de fusión muy baja. Según ello, no ha sido aún totalmente posible lograr la disposición constante y a bajo coste de tal pintura. Se han realizado ensayos para mejorar la fluencia por medio del uso de un aditivo tal como un alcohol de este arilo o naftenato de plomo, pero no han demostrado ser satisfactorios. Además, el resultado ha sido una pérdida de la blancura o un aumento de la viscosidad. - - - - -

RESUMEN DE LA INVENCION

10. Se ha hallado que, a fin de mejorar la fluencia en fusión de las resinas convencionales de hidrocarburo y de obtener una pintura blanca que contenga óxido de titanio que tenga propiedades adecuadas como pintura de tráfico, es necesario modificar la resina de hidrocarburo por medio de la introducción de una parte polar en la misma en un grado moderado, para aumentar con ello la dispersabilidad en la misma del dióxido de titanio, que es un pigmento polar. - -

20. Según la presente invención, se provee un método para la preparación de una composición adecuada para una pintura blanca de tráfico del tipo que funde en caliente, caracterizado porque comprende la provisión de: (A) una resina de hidrocarburo modificada por ácido que tiene un valor de ácido de 0,10 a 15 obtenida por oxidación de una resina de hidrocarburo o reacción de una resina de hidrocarburo con un ácido carboxílico alfa,beta-insaturado o una resina de hidrocarburo modificada por éster obtenida por reac-



415706

ción de dicha resina de hidrocarburo modificada por ácido con un alcohol; y (B) dióxido de titanio. - - - - -

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

- La resina de hidrocarburo utilizada en esta inven
5. ción incluye resinas termoplásticas de hidrocarburo, por ejemplo una resina de petróleo obtenida por polimerización, en presencia de un catalizador Friedel-Crafts, de fracciones que tienen un punto de ebullición de -15 a 280°C a presión atmosférica, formadas por el termocraqueo de petróleo.
10. De manera general, las fracciones pesadas del petróleo, tales como nafta ligera, nafta pesada, gasoil, etc. pueden craquearse en poco tiempo y a una presión relativamente baja en presencia de vapor de agua a una temperatura de 500° a 900°C . Los hidrocarburos derivados de tal proceso de craqueo al vapor están compuestos usualmente por una considera
15. ble cantidad de diolefinas, olefinas, hidrocarburos aromáticos y algo de parafinas. De las fracciones definidas como poseyendo un punto de ebullición de -15°C a 280°C se prefieren las que comprenden 30-60% de olefinas, 10-30% de diolefinas, 20-50% de aromáticos, 5-20% de parafinas y naftenos,
20. totalizando 100%, producidas por tal proceso. - - - - -

- Como olefinas, se utilizan preferentemente hidrocarburos alifáticos con 4 a 5 átomos de carbono e hidrocarburos vinilaromáticos tales como estireno (C_8), alfa-metil-
25. estireno (C_9), viniltolueno (C_9), indeno (C_9), etc. - - - - -

415706



8 JUN. 1954

De los materiales anteriormente mencionados, se prefiere como materia prima una resina alifática de petróleo que puede obtenerse polimerizando una fracción que contiene olefinas y diolefinas alifáticas en C_4-C_5 , o un producto hidrogenado de una resina aromática de petróleo que se obtiene polimerizando una fracción (principalmente una fracción en C_9) que tiene un punto de ebullición de 140 a 280°C. - -

Se utilizan con éxito los catalizadores de Friedel-Crafts tales como tricloruro de aluminio, complejos de tricloruro de aluminio e hidrocarburo aromático, tribromuro de aluminio, trifluoruro de boro, complejos de trifluoruro de boro-fenol, cloruro de titanio, cloruro de etilaluminio, cloruro férrico, etc. - - - - -

Estos catalizadores pueden utilizarse en estado sólido, líquido o gaseoso pero lo más conveniente es utilizarlos en forma líquida. Aunque la cantidad de catalizador puede variar, lo más práctico es utilizar estos catalizadores en una cantidad de 0,5 a 3,0% en peso del hidrocarburo insaturado que constituye la materia prima. - - - - -

La temperatura de polimerización puede variar dentro de una amplia gama pero la temperatura preferida es de -80 a 120°C y más preferentemente de -10 a 80°C. A fin de realizar la polimerización a alta temperatura es necesario utilizar un reactor de polimerización que sea resistente a la presión. - - - - -

El tiempo de polimerización es normalmente de 1 a

415706



- 5 horas. Los entendidos en la materia observarán que los anteriores parámetros no son limitativos sino que pueden variarse ampliamente, saliéndose de las anteriores gamas, para obtener resultados aceptables. Sin embargo, estas gamas son el resultado de una intensiva experimentación de los inventores y basada en su conocimiento de esta técnica y por ello proporcionarán, en general, resultados excelentes. - -
5. Se utilizan también con éxito resinas de hidrocarburo obtenidas, por medio de la polimerización catiónica o de radicales, de estirenos tales como estireno, alfa-metil-estireno, viniltolueno o isopropeniltolueno. Los derivados de estireno, que son hidrocarburos aromáticos con 8 a 10 átomos de carbono y que contienen además un grupo vinilo se utilizan preferentemente en la presente invención (pueden utilizarse mezclas mezclando opcionalmente los derivados de estireno). La polimerización catiónica se realiza preferentemente con un ácido Lewis tal como BF_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , TiCl_4 , EtAlCl_2 , FeCl_3 , etc., o un ácido protónico tal como HClO_4 , etc., presente en una cantidad de 0,1 a 2% (en peso de los hidrocarburos insaturados que constituyen la materia prima) en un solvente tal como hidrocarburos alifáticos en C_5 a C_{10} tales como hexano, heptano, etc., hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, etc., o hidrocarburos aromáticos halogenados tales como clorobenceno, etc., a una temperatura de -50 a 50°C durante 0,5 a 5 horas.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

La polimerización con radicales puede realizarse de una manera excelente utilizando un catalizador tal como

415706



- azobisisobutironitrilo (A.I.B.N.), peróxido de benzoilo (B.P.O.), peróxido de dicumilo (D.C.P.) o peróxido de dicitiaributilo (D.T.P.) en una cantidad de 0,1 a 1% (en peso de los hidrocarburos insaturados que constituyen la materia prima) a una temperatura de 60-160°C durante 3-8 horas, en un solvente tal como hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, etc. Los entendidos en la materia observarán que los anteriores parámetros no son limitativos sino que pueden variarse ampliamente, saliéndose de las anteriores gamas, para obtener resultados aceptables. Sin embargo, estas gamas son el resultado de una intensiva experimentación de los inventores y basada en su conocimiento de esta técnica y por ello proporcionarán, en general, resultados excelentes. - - - - -
- 5.
- 10.
15. Pueden también utilizarse los productos hidrogenados de las anteriores resinas. El grado de hidrogenación del anillo aromático (que puede medirse por medio del espectro de ultravioletas) es de 0 a 100% y preferentemente de 30 a 60%. - - - - -
20. La hidrogenación puede realizarse a una temperatura de reacción de 150-250°C (preferentemente 200-250°C), una presión de reacción (presión de hidrógeno) de 30-250 kg/cm² (preferentemente 50-100 kg/cm²), utilizando un catalizador tal como níquel (soporte: tierra de diatomeas, alúmina, gel de sílice, piedra pómez; níquel Raney, etc.) en un solvente tal como hidrocarburos alifáticos saturados tales como hexano, heptano, etc. Los entendidos en la materia ob-
- 25.



415706

servarán que los anteriores parámetros no son limitativos sino que pueden variarse ampliamente, saliéndose de las gamas anteriores, para obtener resultados aceptables. Sin embargo, estas gamas son el resultado de una intensiva experimentación de los inventores y basada en su conocimiento de esta técnica y por ello proporcionarán, en general, resultados excelentes. - - - - -

5.

De las anteriores resinas de petróleo, las resinas alifáticas de petróleo, obtenidas por polimerización de fracciones que tengan un punto de ebullición de -15°C a 60°C a presión atmosférica (formadas por el craqueo térmico del petróleo) utilizando un catalizador de Friedel-Crafts se prefieren especialmente debido a que tienen una reactividad superior durante la modificación como se describe posteriormente y a que dan productos modificados de buena resistencia térmica y buen color. - - - - -

10.

15.

Esta fracción con un punto de ebullición de -15 a 60°C comprende hidrocarburos alifáticos craqueados principalmente insaturados con de 4 a 5 átomos de carbono tales como buteno, butadieno, penteno, pentadieno, etc. - - - - -

20.

La composición de la más preferida de tales fracciones es, por ejemplo, la fracción insaturada en C_4 y C_5 con la siguiente composición: - - - - -

25.

| | |
|---|------------------|
| Olefinas en C_4 y C_5 | 40 a 70% en peso |
| Diolefinas en C_4 y C_5 | 20 a 60% " " |
| Parafinas | 10 a 30% " " |



Composición de la fracción en C₄ y C₅ (monómero polimerizable) -----

| | | | |
|-----|----------------|------------------|-------|
| | C ₄ | 1-buteno | 10,6% |
| | C ₄ | 2-buteno | 9,6 |
| 5. | C ₄ | isobuteno | 15,3 |
| | C ₄ | 1,3-butadieno | 18,3 |
| | C ₅ | 1-penteno | 2,6 |
| | C ₅ | 2-penteno | 3,2 |
| | C ₅ | ciclopenteno | 2,1 |
| 10. | C ₅ | 1,3-piperileno | 3,0 |
| | C ₅ | isopreno | 6,3 |
| | C ₅ | ciclopentadieno | 4,7 |
| | C ₅ | 2-metil-1-buteno | 3,7 |
| | C ₅ | 2-metil-2-buteno | 2,1 |

15. Son también materias primas preferidas, debido a su superior resistencia térmica, los productos de hidrogenación de las resinas de petróleo obtenidos por polimerización de la fracción que contiene de 30 a 60% en peso de hidrocarburos vinilaromáticos tales como estireno, alfa-metil estireno, indeno, etc., que se obtiene por medio de la descomposición de petróleo, etc., y tiene un punto de ebullición de 140 a 280°C, en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts o resinas obtenidas por polimerización de radicales o cationes de estireno, alfa-metilestireno, isopropeniltolueno, etc. -----
- 20.
- 25.

Todas estas resinas de hidrocarburo son sólidas a

415706



temperatura ambiente y tienen un peso molecular medio de 500 a 3000 y preferentemente de 700 a 2000, un punto de reblandecimiento (tal como se mide por medio del método de anillo y bola) de 60 a 150°C y preferentemente de 70 a 120°C y un color (Gardner, 100% resina) no superior a 10 y preferentemente no superior a 8 y más preferentemente mayor de 1. --

5. Como se observará de los Ejemplos Comparativos, cuando estas resinas de hidrocarburo se mezclan con óxido de titanio, tienen muy mala fluencia en el momento de la fusión y es difícil o imposible pintar con tal composición. Según ello, las resinas de hidrocarburo deben modificarse de varias formas. - - - - -

10. Un método eficaz es introducir una mitad o grupo polar en la resina de hidrocarburo por medio de su oxidación. Esto puede lograrse según varios métodos. A fin de oxidar uniformemente la resina de hidrocarburo y para obtener un producto con buen color, se recomienda emplear un método en el que se insufla aire u oxígeno dentro de la resina de hidrocarburo en estado líquido, por ejemplo en estado fundido. Si al mismo tiempo se utiliza un iniciador de radicales, por ejemplo peróxido de dicumilo, peróxido de dicitiaributilo, etc., puede acortarse el tiempo requerido por la reacción; sin embargo, la utilización del iniciador de radicales no es esencial. Cuando la resina de hidrocarburo se modifica por medio de tal método para ajustar su valor de ácido a por lo menos 0,10, la fluencia de su mezcla con óxido de titanio aumenta grandemente. Dado que la oxidación

415706



- excesiva origina malas características de color, el valor de ácido del producto modificado debe ajustarse para que no sea superior a 15. La reacción de oxidación tiene lugar de la forma más suave a una presión desde la atmosférica a 10 atmósferas y a una temperatura de 100 a 230°C, completándose la reacción, en general, en de 15 minutos a 5 horas. El caudal de oxígeno se mantiene, preferentemente, a 20-50 l/h por mol de resina de hidrocarburo. La modificación con un ácido alfa, beta-insaturado o su anhídrido tiene lugar suavemente a una presión desde la atmosférica a 10 atms., preferentemente 1 a 2 atms., a una temperatura de 150 a 230°C y preferentemente de 180 a 220°C y dentro de 15 minutos a 5 horas, preferentemente 30 minutos a 2 horas. - - - - -
- 5.
- 10.

- Es también eficaz introducir una mitad o grupo polar por reacción de la resina de hidrocarburo con un ácido carboxílico alfa, beta-insaturado o su anhídrido. De estos materiales, los más preferidos son los que presentan de 3 a 6 átomos de carbono, dado que proporcionan resultados especialmente excelentes. Este método se prefiere especialmente dado que origina productos que tienen un mejor color que en el caso del método de oxidación. Son ejemplos del ácido carboxílico alfa, beta-insaturado el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citacónico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico y anhídrido citracónico. Pueden utilizarse sus mezclas, si se desea. Es también posible añadir el ácido carboxílico alfa, beta-insaturado a la resina de hidrocarburo mientras se ca-
- 15.
- 20.
- 25.

415706



- lenta para formar un producto de adición. Cuando la temperatura de reacción es baja o el tiempo de reacción es corto, puede utilizarse un iniciador ordinario de radicales, por ejemplo peróxido de dicumilo, peróxido de dterciaributilo, etc. Por ejemplo, la resina de hidrocarburo, que es una materia prima, se funde a 150-230°C y entonces se añaden de 0,01 a 5 partes en peso del ácido carboxílico alfa, beta-insaturado o su anhídrido para 100 partes en peso de la resina de hidrocarburo resultante, al tiempo que se agita
5. ta bajo presión normal a 10 atms., preferentemente presión normal, a 150-230°C, preferentemente a 180-220°C, durante 15 minutos a 5 horas. - - - - -
- 10.

- Si se utiliza un iniciador de radicales, tal como el peróxido de dicumilo, etc., la reacción se realiza a
15. 160-210°C durante 15 minutos a una hora. - - - - -

- Cuando hay ácido carboxílico no reaccionado presente, se prefiere eliminarlo por concentración del producto de reacción. El ácido carboxílico no reaccionado puede eliminarse por calentamiento bajo presión reducida. Por ejemplo, si se utiliza anhídrido maleico, el calentamiento se realiza a 200°C/10 mmHg. Si se hace reaccionar demasiado ácido carboxílico alfa,beta-insaturado, empeora el color de la resina de hidrocarburo modificada por ácido y el producto no es el preferido para el uso como pintura blanca. Según ello, la cantidad del ácido carboxílico alfa,beta-insaturado es preferentemente de 0,01 a 5 partes en peso para 100 partes en peso de la resina de hidrocarburo (la incorpo
- 20.
- 25.

415706



5. ración es substancialmente estequiométrica). Cuando el ácido carboxílico alfa,beta-insaturado se hace reaccionar en tal cantidad, se obtendrá una resina de hidrocarburo modificada por ácido con un valor de ácido de 0,10 a 15. La fluencia del producto resultante a la fusión se hace superior como en el caso de una resina de hidrocarburo oxidada. - - -

10. La modificación con un ácido alfa,beta-insaturado o su anhídrido tiene lugar suavemente a una presión desde la atmosférica a 10 atms. y, preferentemente, de 1 a 2 atms., a una temperatura de 150 a 230°C y preferentemente de 180 a 220°C dentro de 15 minutos a 5 horas, preferentemente 30 minutos a 2 horas. Los entendidos en la materia observarán que los anteriores parámetros no son limitativos sino que pueden variarse ampliamente, saliéndose de las gamas anteriores, para obtener resultados aceptables. Sin embargo, estas gamas son el resultado de una intensiva experimentación de los inventores y basada en su conocimiento de la materia y por ello proporcionan, en general, excelentes resultados. - - - - -

20. Es también eficaz introducir un enlace éster por reacción adicional de la resina de hidrocarburo modificada por ácido así obtenida con un alcohol. El producto resultante tiene una estabilidad térmica mejorada a altas temperaturas. Son ejemplos del alcohol los alcoholes monohídrico tal como metanol, etanol, propanol o butanol y los alcoholes polihídricos tales como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol o glicerol. Se prefieren, aunque ello no debe conside-

25.

415706



rarse limitativo, los monoalcoholes o polialcoholes que tie-
nen hasta 5 átomos de carbono y se prefieren aún más los al-
coholes mono-, di- o trihídricos con 1 a 5 átomos de carbo-
no. Si se desea, pueden utilizarse desde luego sus mezclas.

5. La resina de hidrocarburo modificada por éster o esterificada puede obtenerse por calentamiento del alcohol junto con la resina de hidrocarburo modificada por ácido a 160-250°C durante 1 a 5 horas, por ejemplo, a una elevada presión o presión atmosférica. Cuando la cantidad de alcohol es de 0,3 a 50% en peso de resina modificada por ácido y el grado de saponificación es de 0,10 a 30 y preferentemente de 1 a 20, se obtiene el producto más preferido. - -

15. El mezclado de estas resinas de hidrocarburo modificadas con hidróxido de titanio se realiza preferentemente por fusión de la resina modificada y adición posterior de los polvos de dióxido de titanio con agitación. Una temperatura de 180 a 220°C representa las condiciones de mezclado generalmente utilizadas. La cantidad adecuada de dióxido de titanio añadido es de 25 a 300 partes en peso por 100 partes en peso de la resina modificada. Se obtienen resultados excelentes con dióxido de titanio de un tamaño de 0,01 a 5 micras y, preferentemente, de 0,01 a 0,50 micras. - - - -

25. Puede también incorporarse otra carga o un plastificante, si se desea, a fin de utilizar la composición resultante como pintura de tráfico. Son ejemplos de estas otras cargas el carbonato cálcico, las cuentas de vidrio, la pie-

415706



dra triturada, el blanco de zinc, etc., en una cantidad de 75 a 40%, incluyendo los plastificantes útiles aceite mineral, polibuteno, aceite de semilla de soja, material alquilo modificado con aceite vegetal y similares, en una cantidad de 1 a 5%. En este caso, el dióxido de titanio se utiliza preferentemente en una cantidad de 5 a 30% y la resina modificada en una cantidad de 10 a 30% (hasta un total de 100%). - - - - -

Si bien la anterior exposición se ha realizado teniendo principalmente en cuenta el uso de una sola resina, será evidente que pueden utilizarse mezclas de varias resinas diferentes elegidas de varias clases, tales como las de finidas anteriormente, para obtener un equilibrio de varias de sus propiedades beneficiosas, por ejemplo resinas hidrogenadas/esterificadas, etc. - - - - -

La presente invención se describirá con mayor detalle por medio de los siguientes Ejemplos y de los siguientes Ejemplos Comparativos en los que los métodos de ensayo de las composiciones que contenían dióxido de titanio fueron como sigue: - - - - -

(A) Preparación de la composición que contiene dióxido de titanio:

Un vaso de 500 ml que contenía 300 g de la resina modificada se sumergió en un baño de aceite a temperatura constante mantenida a 205°C. Cuando la resina estaba casi

415706



fundida, se agitó y se añadieron 300 g de polvo de dióxido de titanio (TIPAQUE A-220, producto de Ishihara Sangyo Kaisha LTD; tamaño de partícula 0,15-0,25 micras) durante el curso de 10 minutos con agitación. - - - - -

5. (B) Método de medida de la fluencia:

10. 10 minutos después del momento en que la temperatura de la composición mezclada con dióxido de titanio alcanzó 180°C, se midió la fluencia de la composición (temperatura interior de la composición de 185 a 195°C). La composición mezclada con dióxido de titanio se sacó con una cuchara metálica tubular de un diámetro de 31 mm y una longitud de 24 mm y se dejó caer gota a gota rápidamente sobre una plancha de acero inoxidable lisa desde una altura de 45 mm. Se midieron el eje largo (a) y el eje corto (b) de la composición mezclada disquiforme sobre la placa y la fluencia se expresó por el valor medio $\left[\frac{1}{2} (a + b) \right]$. - - - - -

(C) Viscosidad en estado fundido:

20. Después de la medida de fluencia, se confirmó que la temperatura interior de la composición era de 185 a 195°C. La viscosidad en estado fundido de la composición se midió entonces por medio de un viscosímetro rotativo del tipo B (Vismetron, producto de Tokyo Keiki). - - - - -

(D) Blancura:

La blancura de la composición en forma de disco,

415706



tal como se obtuvo según el punto anterior (B) se valoró visualmente a simple vista y se clasificó como A, B, C, D, E, en el orden de blancura creciente. - - - - -

EJEMPLO 1

5. Se utilizan como materia prima 500 g de una resina de hidrocarburo alifático [punto de reblandecimiento (método de anillo y bola) 97,5°C, peso molecular medio 1,620, color 5 (Gardner), valor de ácido 0,06, sintetizada como sigue: la fracción en C_5^{2E} con un punto de ebullición
10. de 30 a 45°C obtenida por craqueo de petróleo se hace reaccionar a 120°C durante 1 a 3 horas, se elimina ciclopentadieno (C.P.D.) por dimerización y luego se limita el contenido de ciclopentadieno a menos de 3%]. El producto mencionado se polimeriza en presencia de 10 ml/100 g de C_5 de una
15. lechada o suspensión de $AlCl_3$ -xileno (complejo) como catalizador a 50-80°C durante aproximadamente 3 horas y entonces se funde a 180°C y se oxida a 180°C a presión atmosférica por insuflado de aire en su interior con agitación a un caudal de 30 l/hora durante 1 hora. La resina resultante tenía
20. un punto de reblandecimiento de 99°C, un color de 8 a 9 y un valor de ácido de 0,2. Se preparó una composición de la misma mezclada con dióxido de titanio. Más exactamente, un vaso de 500 ml que contenía 300 g de esta resina modificada se sumergió en un baño de aceite a temperatura constante
25. mantenida a 205°C. Cuando la resina casi se había fundido, se agitó y se añadieron 300 g de polvo de dióxido de titanio (TIPAQUE A-220, producto de Ishihara Sangyo Kaisha LTD

415706



con un tamaño de partícula de 0,15 a 0,25 micras), durante el curso de 10 minutos con agitación. A menos que se indique lo contrario, todas las composiciones mezcladas preparadas según la invención descrita en los ejemplos siguientes se prepararon de esta forma. Entonces se ensayó la composición mezclada. Los resultados se indican en la Tabla 1. - -

*
Composición de la fracción en C₅

| | | |
|-----|-------------------------------|------|
| | 1-penteno | 4,8% |
| | 1,3-pentadieno | 9,1 |
| 10. | 2-metil-1-buteno | 7,2 |
| | ciclopentadieno | 9,3 |
| | 2-penteno | 4,9 |
| | 3-metil-1-buteno + isopentano | 12,0 |
| | 2-metil-2-buteno | 3,5 |
| 15. | isopreno | 14,7 |
| | otros | 34,5 |

EJEMPLO 2

500 g de la misma resina de hidrocarburo alifático que la utilizada en el Ejemplo 1 se fundieron a 210°C y se añadieron a los mismos 5 g de anhídrido maleico con agitación a 210°C a presión atmosférica para hacerlos reaccionar durante 1 hora. La resina resultante estaba libre del olor del anhídrido maleico y tenía un punto de reblandecimiento de 98°C, un color de 5 y un valor de ácido de 4,8.

20.

25. Se preparó y ensayó una composición de la misma mezclada con

4157068



dióxido de titanio. Los resultados se indican en la Tabla 1.

EJEMPLOS 3 a 5

Se repitió el Ejemplo 2 excepto que se varió la cantidad de anhídrido maleico. Los resultados se indican en la Tabla 1. - - - - -

5.

EJEMPLO 6

500 g de la misma resina modificada de hidrocarburo que la obtenida en el Ejemplo 2 y 10 g de n-butanol se hicieron reaccionar (esterificación) a 180°C durante 2 horas a presión atmosférica en un reactor cerrado y se extrajo la materia no reaccionada. Se obtuvo una resina de hidrocarburo modificada que contenía un enlace éster y que tenía un punto de reblandecimiento de 98°C, un color de 5, un valor de ácido de 1,5 y un valor de saponificación de 8,0. Se ensayó una composición obtenida por mezclado de esta resina modificada con dióxido de titanio y los resultados se ilustran en la Tabla 1. - - - - -

10.

15.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

Se preparó una composición por mezcla de la resina de partida utilizada en el Ejemplo 1 con dióxido de titanio. Se ensayó la composición mezclada y los resultados se ilustran en la Tabla 1. No se observó fluencia de la composición en el momento de fusión. - - - - -

20.

415706



EJEMPLO COMPARATIVO 2

5. Se repitió el Ejemplo Comparativo 1 excepto que se añadió 3,3% en peso de alcohol de estearilo como agente humectante del dióxido de titanio. Los resultados se ilustran en la Tabla 1. Se observó que la composición resultante tenía una mejor fluencia pero una blancura deficiente. La eficacia de la presente invención puede verse claramente por comparación de los Ejemplos 1-4 con los Ejemplos Comparativos 1-2. - - - - -

10.

EJEMPLO 7

15. 1 kg de una resina de hidrocarburo aromático [Petrozin #120, producto de Mitsui Petrochemical Industries Ltd., punto de reblandecimiento 120°C (método de anillo y bola), peso molecular medio 870, color 12 (Gardner), valor de ácido 0,10] se disolvió en 1 kg de hexano y la solución se cargó en un autoclave de 10 litros con 60 g de un catalizador de níquel-tierra de diatomeas (Ni 50%, tierra de diatomeas 48%, grafito 2%; preparación: se añadió tierra de diatomeas que se purificó por medio de ácido nítrico a una solución acuosa de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y entonces precipitó carbonato de níquel sobre la tierra de diatomeas por medio de carbonato amónico). La mezcla se agitó durante 6 horas a 200-250°C y a una presión parcial de hidrógeno de 70 kg/cm² para hidrogenar la resina. - - - - -

25.

El catalizador se eliminó haciendo pasar el pro-

415706



ducto a través de un filtro de vidrio y entonces se eliminaron el solvente y el componente volátil. Se obtuvo una resina hidrogenada de hidrocarburo que tenía un punto de reblandecimiento de 115°C, un color inferior a 1 y un valor de ácido de 0,05. - - - - -

5.

500 g de la resina hidrogenada de hidrocarburo y 5 g del anhídrido maleico se hicieron reaccionar durante 2 horas a 200°C en presencia de 2 g de peróxido de dicitrilo para proporcionar una resina modificada que tenía un punto de reblandecimiento de 115°C, un color de 2 y un valor de ácido de 4,9. - - - - -

10.

Se ensayó una composición preparada por mezcla de la resina modificada resultante con dióxido de titanio. Los resultados se ilustran en la Tabla 1. - - - - -

15. EJEMPLO COMPARATIVO 3

Se ensayó una composición preparada por mezcla (como en el Ejemplo 1) de la resina de hidrocarburo aromático de partida utilizada en el Ejemplo 5. Los resultados se indican en la Tabla 1. - - - - -

20. EJEMPLO COMPARATIVO 4

Se ensayó una composición preparada por mezcla de la resina hidrogenada intermedia de hidrocarburo del Ejemplo 5 con dióxido de titanio. Los resultados se indican en la Tabla 1. Se observa de la comparación del Ejemplo 5 con

415706



los Ejemplos Comparativos 3 y 4 que la presente invención resulta ser eficaz. Especialmente, en el Ejemplo Comparativo 3, la composición resultante demostró ser inadecuada como pintura blanca debido a su mala estabilidad térmica y a su mal color. - - - - -

5.

EJEMPLO 8

Se cargó un matraz de tres cuellos con 250 g de estireno, 250 g de viniltolueno y 500 g de tolueno y, con agitación, se añadió poco a poco un complejo de trifluoruro de boro-fenol [trifluoruro de boro (30%)-fenol (70%); 2% en peso basado en el total de reactivos]. La reacción se realizó durante 3 horas a 20°C mientras se enfriaba el matraz con un baño de hielo seco-acetona. El catalizador se eliminó con un álcali y la mezcla de reacción se concentró para extraer el solvente y los monómeros no reaccionados.

10.

15.

Se obtuvo un copolímero de estireno/viniltolueno con un punto de reblandecimiento de 102°C, un color no superior a 1, un peso molecular medio de 1400 y un valor de ácido de 0,01.

Se calentaron 500 g del copolímero, 5 g de anhídrido maleico y 3 g de peróxido de diciterciaributilo a 180°-210°C y la reacción se realizó con agitación durante 2 horas para proporcionar una resina modificada que tenía un punto de reblandecimiento de 103°C, un color de 2 y un valor de ácido de 4,60. - - - - -

20.

25. Se ensayó una composición preparada por mezcla



415706

del copolímero modificado resultante con dióxido de titanio.
Los resultados se ilustran en la Tabla 1. - - - - -

EJEMPLO COMPARATIVO 5

5. Se ensayó una composición preparada por mezcla del copolímero utilizado en el Ejemplo 6 con dióxido de titanio. Los resultados se ilustran en la Tabla 1. La eficacia de la presente invención puede observarse claramente de los resultados obtenidos. - - - - -

EJEMPLO 9

10. Un vaso que contenía 200 g (20% en peso) de la misma resina que la utilizada en el Ejemplo 2 se sumergió en un baño de aceite a temperatura constante mantenida a 205°C. Cuando la resina estaba casi fundida, se agitó y se añadieron 150 g (15% en peso) de dióxido de titanio con un tamaño de partícula de 0,15 a 0,25 micras, 640 g (64% en peso) de carbonato cálcico y 10 g (1% en peso) de aceite de soja durante el curso de 10 minutos con agitación para formar una pintura blanca de tráfico. Los resultados se indican en la Tabla 1. - - - - -

EJEMPLO COMPARATIVO 6

20. Se repitió el Ejemplo 9 excepto que se utilizó una resina de hidrocarburo alifático no modificada como en el Ejemplo 1 en vez de la resina modificada por ácido. Los resultados se ilustran en la Tabla 1. - - - - -

415706

Tabla 1

| | Método de modificación (% en peso) | Fluencia (mm) | Viscosidad en fusión (poises) | Blancura | Valor de ácido de la resina |
|-----------------------|------------------------------------|---------------|-------------------------------|----------|-----------------------------|
| Ejemplo 1 | Oxidación con aire | 64,5 | 144 | A | 0,20 |
| 2 | Anhídrido maleico (1) | 68,1 | 90 | A | 4,80 |
| 3 | " (5) | 62,4 | 100 | A - B | 13,0 |
| 4 | " (0,2) | 67,5 | 60 | A | 1,1 |
| 5 | " (0,01) | 64,5 | 120 | A | 0,15 |
| 6 | Esterificación | 67,8 | 100 | A | 1,50 |
| Ejemplo Comparativo 1 | | 0 | más de 2 millones | - | 0,06 |
| Ejemplo Comparativo 2 | Adición de alcohol de estearilo | 52,1 | 500 | B | 0,06 |
| Ejemplo 7 | Anhídrido maleico (1) | 65,6 | 80 | A | 4,90 |

415706

- 25 -

| | Método de modificación (% en peso) | Fluencia (mm) | Viscosidad en fusión (poises) | Blancura | Valor de ácido de la resina |
|-----------------------|------------------------------------|---------------|-------------------------------|----------|-----------------------------|
| Ejemplo Comparativo 3 | | 0 | 44.000 | E | 0,08 |
| Ejemplo Comparativo 4 | | 0 | más de 2 millones | A - B | 0,05 |
| Ejemplo 8 | Anhídrido maleico (1) | 65,2 | 90 | A | 4,60 |
| Ejemplo Comparativo 5 | | 40,5 | 38.000 | A | 0,01 |
| Ejemplo 9 | | 58,8 | 270 | A | |
| Ejemplo Comparativo 6 | | 0 | 2.000.000 | - | |



415706



Si bien la invención se ha descrito en detalle y con referencia a sus realizaciones específicas resulta evidente para los entendidos en la técnica que pueden realizarse varios cambios y modificaciones sin salir de su espíritu y alcance. - - - - -

5.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

- 10. 1.- Método para la preparación de una composición de pintura blanca para el tráfico y similares, del tipo que funde en caliente, caracterizado porque comprende mezclar (A) (1) una resina de hidrocarburo modificada por ácido con un valor de ácido de 0,10 a 15, que se obtiene de una resina de hidrocarburo termoplástica que es sólida a temperatura ambiente y que tiene un peso molecular medio de 500 a 3000, un punto de reblandecimiento de 60 a 150°C como se determina por el método de anillo y bola y un color gardner no superior a 10, como se mide para el 100% de resina ó (2) una resina esterificada de hidrocarburo obtenida por la reacción de dicha resina de hidrocarburo modificada por ácido con un alcohol, y (B) dióxido de titanio. - - - - -

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha resina de hidrocarburo modificada por ácido

MG



415706

se obtiene oxidando dicha resina de hidrocarburo termoplástica. - - - - -

5. 3.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha resina de hidrocarburo modificada por ácido se obtiene haciendo reaccionar dicha resina de hidrocarburo termoplástica con un ácido carboxílico alfa,beta-insaturado o un anhídrido de ácido carboxílico alfa,beta-insaturado con 3 a 6 átomos de carbono. - - - - -

10. 4.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho óxido de titanio se halla presente en una cantidad de 25 a 300 partes en peso por 100 partes en peso de la resina de hidrocarburo modificada por ácido o de la resina de hidrocarburo modificada por éster. - - - - -

15. 5.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha resina de hidrocarburo es una resina de petróleo obtenida por polimerización, en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts, de una fracción de petróleo craqueado térmicamente con un punto de ebullición de -15 a 280°C. - - - - -

20. 6.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha resina de hidrocarburo se obtiene por hidrógenación de una resina de petróleo que se obtiene por polimerización, en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts, de una fracción de hidrocarburo rica en aromáticos con una gama de ebullición de 140 a 280°C obtenida por craqueo tér-
25.

ME

415706



mico de petróleo. - - - - -

5. 7.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha resina de hidrocarburo es una resina obtenida por polimerización, en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts, de una fracción en C₄ a C₅ obtenida por craqueo térmico con un punto de ebullición de -15 a 60°C, compuesta principalmente por hidrocarburos alifáticos no saturados que tienen de cuatro a cinco átomos de carbono en sus moléculas. - - - - -

10. 8.- Método según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho ácido carboxílico alfa,beta-insaturado o dicho anhídrido de ácido carboxílico alfa,beta-insaturado reaccionados con dicha resina de hidrocarburo son un miembro elegido del grupo compuesto por ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citacónico, ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citacónico y una mezcla de ellos. - - - - -

20. 9.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho alcohol que se hace reaccionar con la resina de hidrocarburo modificada por ácido es un alcohol mono-, di- o trihídrico con 1 a 5 átomos de carbono. - - - - -

25. 10.- Método según la reivindicación 9, caracterizado porque dicho alcohol es un miembro elegido del grupo compuesto por metanol, etanol, propanol, butanol, etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, glicerol y una mezcla de

ME



415706

éstos. - - - - -

11.- Método según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho ácido carboxílico o dicho anhídrido de ácido carboxílico alfa,beta-insaturado se utilizan en una cantidad de 0,01 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de la resina de hidrocarburo. - - - - -

12.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque dicha resina de hidrocarburo modificada se obtiene haciendo reaccionar 100 partes en peso de una resina de hidrocarburo con 0,1 a 5 partes en peso de anhídrido maleico, siendo obtenida dicha resina de hidrocarburo por polimerización, en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts, de una fracción de hidrocarburo en C₄ a C₅ (con un punto de ebullición de -15 a 60°C) obtenida por craqueo térmico, principalmente compuesta por hidrocarburos alifáticos no saturados con cuatro a cinco átomos de carbono en su molécula, teniendo dicha resina de hidrocarburo un peso molecular medio de 700 a 2000, un punto de reblandecimiento de 70 a 120°C como se determina por el método de anillo y bola y un color gardner no superior a 8, como se mide para el 100% de resina. - - - - -

13.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha resina (A) de hidrocarburo modificada por ácido y dicho dióxido de titanio (B) contienen una carga y un plastificante, actuándose preferentemente de modo que la composición contenga de 5 a 30% en peso de resina (A) de hi

m/e

41570678 JUN 8 1973



drocarburo modificada por ácido; de 5 a 30% en peso de dióxido de titanio (B); de 40 a 75% en peso de carga (C); y de 1 a 5% en peso de plastificante (D). - - - - -

5. 14.- "METODO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE PINTURA BLANCA PARA EL TRAFICO Y SIMILARES". - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 8 JUN. 1973

P.A. M. CURELL SUÑOL

MG

maf.