

PATENTE DE INVENCION



Case No. BIP 1467.

Int. Cl.²: C. 07 C

418594

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALQUIDOS SATURADOS
MODIFICADOS.

=====
Solicitante: BRITISH INDUSTRIAL PLASTICS LIMITED, entidad británica,
residente en 77 Fountain Street, Manchester M2 2EA, In-
glaterra.

=====
Esta invención se relaciona con mejoras en la
fabricación de alquidos saturados modificados.

De acuerdo con la presente invención se propor-
ciona un procedimiento para la producción de un alquido sa-
5. turado modificado, que comprende reaccionar (i) un componen



- te alcohólico que incluye como mínimo un dialcohol o poli-
alcohol con (ii) un componente ácido carboxílico que incluye
como mínimo un ácido dicarboxílico o policarboxílico, para pro-
ducir un alquido saturado sin modificar que tiene un índice
de acidez (más adelante definido) de 10 a 50 y preferiblemente
de 15 a 40; y reaccionar el alquido saturado sin modificar con
una cantidad tal de un monoepóxido que sea capaz de reaccionar
con hasta un 10 % de los grupos ácido carboxílico totales pre-
sentes en el componente ácido carboxílico antes de la reacción
de dicho componente con el componente alcohólico, para reducir
el índice de acidez.

- 5.
- 10.
- Preferiblemente, el índice de acidez se reduce a un
valor inferior a 10. Igualmente, con preferencia, el alquido
sin modificar y el modificado tienen, cada uno, un índice hi-
droxilo (más adelante definido) del orden de 20 a 300 y más
preferiblemente de 40 a 150. El epóxido es preferiblemente un
óxido de etileno monosustituído, cuyo sustituyente es con pre-
ferencia un grupo alifático, más preferiblemente un grupo hi-
drocarburo alifático y aún más preferiblemente un grupo que
tiene como mínimo 5 átomos de carbono. Otro sustituyente pre-
ferido es un grupo $R-CO-OCH_3$ en donde R es un grupo hidrocar-
buro con 8 a 10 átomos de carbono.

- 15.
- 20.
- El componente alcohólico puede contener uno o más
dioles o polialcoholes seleccionados, por ejemplo, entre tri-
metiloletano, trimetilolpropano, etilenglicol, propilenglicol,
glicerol, pentaeritritol, neopentilglicol y hexanodiol y el
componente ácido carboxílico puede contener uno o más ácidos
dicarboxílicos o policarboxílicos seleccionados, por ejemplo,
entre ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido adípico, ácido
azelaico, ácidos dímeros y ácido trimelítico.
- 25.
- 30.



- Es altamente preferible que los equivalentes de ácido carboxílico dibásico alifático presentes en el componente ácido carboxílico, no asciendan a más del 25 % e incluso más preferiblemente a no más del 15 %, de los equivalentes totales de ácido carboxílico del mismo. Igualmente, con preferencia está presente un polialcohol o ácido policarboxílico (y no más de uno) en el componente alcohólico o ácido carboxílico, respectivamente, es decir, un alcohol o ácido carboxílico con una funcionalidad superior a 2 (denominado de aquí en adelante como "componente polifuncional"). El número de equivalentes del componente polifuncional es con preferencia no superior al 40 %, más preferentemente no superior al 25 %, del número total de equivalentes del tipo en cuestión presente en el componente alcohólico o ácido carboxílico.
5. En virtud de la presente invención, es posible producir alquidos saturados epoxi-modificados que tienen puntos de reblandecimiento de 70 a 110°C y, en los aspectos preferidos, de 80 a 100°C.
10. En una versión preferida de la presente invención, los constituyentes del componente alcohólico y del componente ácido carboxílico, se añaden por separado a un recipiente de reacción, haciéndose reaccionar para producir un alquido saturado sin modificar que tiene un índice de acidez no superior a 40 y con preferencia de aproximadamente 20, y este alquido sin modificar se hace reaccionar con un monoepóxido que actúa como un barredor de ácido para reducir el índice de acidez del alquido modificado resultante a un valor inferior a 10. De este modo, en una de las versiones de esta invención, la reacción se inicia entre 1 mol de trimetilolpropano, 8 moles de neopentilglicol y 6 moles de ácido isoftálico, y se continúa
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. por la adición de 1 mol de trimetilolpropano, 2 moles de ácido isoftálico y 1 mol de ácido adípico, para producir un alquido sin modificar con un índice de acidez de 20 aproximadamente; este alquido sin modificar se hace reaccionar con aproximadamente 0,5 moles de un monoepóxido para reducir el índice de acidez final a un valor inferior a 5, y producir un alquido modificado que tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 100 y un punto de reblandecimiento (método de la bola y anillo) de 85°C aproximadamente. El ácido adípico se emplea como un ácido flexibilizante.

En toda esta memoria y en las reivindicaciones, el "índice de acidez" y el "índice hidroxilo" se expresan como equivalentes en mg de hidróxido potásico por gramo de alquido sólido.

15. Será evidente que las relaciones molares de los constituyentes de los componentes alcohólico y ácido carboxílico, no son críticas en tanto en cuanto se consigan los índices de acidez e hidroxilo anotados.

20. Los alquidos saturados modificados producidos mediante esta invención, son eminentemente adecuados para utilizarse en técnicas de revestimiento con polvo. Para este fin, el alquido modificado se mezcla con un agente reticulante y opcionalmente con una carga, pigmento u otro aditivo o aditivos. La mezcla se homogeneiza, se extruye y se moltura para producir un polvo de tamaño de partícula inferior a 100 micras. El polvo puede aplicarse a un sustrato mediante una pistola de pulverización electrostática o mediante una técnica de pulverización con llama, para producir un revestimiento duro, flexible y adhesivo.

30. Los agentes reticulantes apropiados son isocianatos



bloqueados , anhídridos, alcóxidos metálicos, epóxidos y ciertas resinas aminoplásticas.

5. Los siguientes ejemplos se muestran para ilustrar la presente invención con más detalle. En estos ejemplos "pep" significa partes en peso; todos los valores de viscosidad fueron registrados sobre soluciones consistentes en 65 % p/p del alquido modificado en 2-metoxietanol.

EJEMPLO 1

10. Se cargaron en un reactor 134 pep de trimetilolpropano y 832 pep de neopentilglicol, calentándose a unos 130°C. Se añadieron entonces 996 pep de ácido isoftálico y la mezcla se calentó hasta iniciarse la destilación de agua. La reacción se continuó hasta un índice de acidez (expresado como mg KOH por gramo de alquido sólido) inferior a 5,1. La mezcla de
15. reacción se enfrió a unos 70°C y se añadieron 109 pep de ácido adípico, 455 pep de ácido isoftálico y 134 pep de trimetilolpropano. La mezcla se calentó una vez más hasta iniciarse la destilación de agua. La separación de agua se continuó hasta obtener un índice de acidez de 19,8. El alquido fué entonces enfriado a 195°C y se añadieron 160 pep de un éster
20. de glicídilo suministrado por Shell Chemical Co. Ltd. bajo la marca registrada Cardura E. Los reactantes se mantuvieron a 190 - 195°C hasta alcanzar un índice de acidez de 3,8, en cuyo momento se descargó del reactor el alquido modificado.

25. El alquido modificado así producido, proporcionó un punto de reblandecimiento (bola y anillos B.S. 2782-103A) de 86 a 87°C, un índice hidroxilo de 96 y una viscosidad de 14 - 14A (Tubos de burbujas de viscómetro PRS a 25°C).

30. Se mezclaron intimamente 95 pep del alquido modificado, 5 pep de dianhidrido piromelítico y 50 pep de dióxido de



5. titanio rutilo, y a continuación se homogeneizó en un extruder a 90 - 100°C. Después de enfriar, el extruido se molturó finamente empleando un molino de martillos, para dar un tamaño de partícula inferior a 100 micras. Las partículas así producidas se aplicaron a un sustrato metálico por medio de una pistola de pulverización electrostática y el revestimiento en polvo obtenido se estufó durante 30 minutos a 185°C. Para un espesor de película de 50 a 60 micras, los revestimientos eran continuos y poseían buena dureza, adhesión y flexibilidad.
- 10.

EJEMPLO 2

15. Se cargaron en un reactor 134 pep de trimetilolpropano y 936 pep de neopentilglicol, calentándose a unos 130°C. Se añadieron entonces 996 g de ácido isoftálico y la mezcla de reacción se calentó hasta iniciarse la destilación de agua. La separación del agua se continuó hasta alcanzar un índice de acidez de 4,1. El contenido del reactor se enfrió entonces a unos 170°C y se añadieron 498 pep de ácido isoftálico y se calentó una vez más la mezcla hasta comenzar la destilación
20. de agua. La separación del agua se continuó hasta alcanzar un índice de acidez de 21,1 y el alquido se enfrió entonces a unos 195°C. Se añadieron 180 pep de Cardura E y los reactantes se mantuvieron a 190 - 195°C hasta que el índice de acidez disminuyó a 3,1. El alquido modificado fué descargado del
25. reactor.

El alquido modificado así obtenido era frágil y dió un punto de reblandecimiento de 85 - 86°C, un índice de hidroxilo de 87,5 y una viscosidad (PRS a 25°C) de 12A.

30. Se combinaron, en la forma descrita en el ejemplo 1, 70 pep de este alquido modificado, 30 pep de B.1065 (un isofo-



rón-diisocianato terminado fabricado por Veba-Chemie ACT) y 50 pep de dióxido de titanio rutilo. El polvo se aplicó a un sustrato metálico mediante una técnica de pulverización electrostática y se estufó entonces a 185°C durante 30 minutos.

5. Para un espesor de película de 40 a 50 micras, los revestimientos eran continuos, brillantes y exhibían buena dureza y adhesión.

EJEMPLO 3

10. Se añadieron a un reactor 134 pep de trimetilolpropano y 832 pep de neopentilglicol, calentándose a 130°C. Se añadieron entonces 996 pep de ácido isoftálico y el contenido del reactor se calentó hasta iniciarse la destilación de agua. La separación del agua se continuó hasta conseguir un índice de acidez de 4,8 y los reactantes fueron enfriados entonces a unos 170°C. Se añadieron 498 pep de ácido isoftálico y 134 pep de trimetilolpropano y la temperatura se incrementó una vez más para promover la destilación del agua. La destilación se continuó hasta alcanzar un índice de acidez de 20,8. El alquido se enfrió a unos 160°C y, en un periodo de 2 horas, se añadieron a la resina 100 pep de óxido de octeno (un producto desarrollado por Laporte Ltd.). Esto proporcionó un alquido modificado con un índice de acidez de 4,3, un índice de hidroxilo de 118,1, una viscosidad de 13 (tubos PRS a 25°C) y un punto de reblandecimiento de 83°C.

25. Se combinaron y se conformaron a un polvo, en la forma descrita en el ejemplo 1, 92,5 pep de este alquido modificado, 7,5 pep de dianhidro piromelítico y 50 pep de dióxido de titanio rutilo.

30. Los revestimientos aplicados mediante una técnica de pulverización electrostática, se estufaron durante 30 minu-



tos a 185°C. Las películas eran continuas para un espesor de revestimiento de 50 micras y poseían también buena adhesión, dureza y flexibilidad.

EJEMPLO 4

5. Se cargaron en un reactor 107,2 pep de trimetilolpropano y 665 pep de neopentilglicol, calentándose a unos 130°C. Se añadieron 797 pep de ácido isoftálico y la mezcla reactante se calentó hasta iniciarse la destilación del agua. La separación del agua se continuó hasta alcanzar un índice de acidez de 5,1 y el contenido del reactor se enfrió entonces a 170°C. Se añadieron 364 pep de ácido isoftálico, 114 pep de ácido azeláico y 107 pep de trimetilolpropano, y la mezcla se calentó una vez más para promover la destilación del agua. La destilación se continuó hasta alcanzar un índice de acidez de 19,5. El alquido se enfrió a 190°C y se añadieron 100 pep de Cardura E. Los reactantes se mantuvieron a 190° - 195°C hasta que el índice de acidez disminuyó a 5,1. El alquido modificado así producido estaba caracterizado por un punto de reblandecimiento de 90°C, una viscosidad de 14 (tubos PRS a 25°C) y un índice hidroxilo de 93,1.

20. De forma análoga al ejemplo 1, se combinaron, se conformó en polvo y se pulverizó, sobre un sustrato metálico, 95 pep del alquido modificado, 5 pep de dianhidrido piromelítico y 50 pep de dióxido de titanio. Los revestimientos fueron estufados durante un periodo de 30 minutos a 185°C. Las películas curadas, para un espesor de 60 micras, tenían buen brillo, adhesión, dureza y flexibilidad.

EJEMPLO 5

25. Se cargaron en un reactor 107 pep de trimetilolpropano y 748 pep de neopentilglicol, calentándose a unos 130°C.

30.



- Se añadieron entonces 797 pep de ácido isoftálico y la mezcla reactante se calentó hasta iniciarse la destilación de agua. La destilación se continuó hasta alcanzar un índice de acidez de 4,8, en cuyo punto el contenido del reactor se enfrió a
5. unos 170°C. Se añadieron entonces 332 pep de ácido isoftálico y 90 pep de ácido dímero (Emery 30 20 ex Unilever Emery) y la temperatura se incrementó para promover nuevamente la destilación del agua. La destilación se continuó hasta alcanzar un índice de acidez de 19,6 y el alquido se enfrió entonces a
10. 190°C. Se añadieron 110 pep de Gardura E y los reactantes se mantuvieron a 190 - 195°C hasta que el índice de acidez disminuyó a 4,8. Esto produjo un alquido modificado con un punto de reblandecimiento de 82 a 83, un índice hidroxilo de 84,1 y una viscosidad de 12 (tubos PRS a 25°C).
15. De forma análoga a la indicada en el ejemplo 1, se combinaron 95 pep del alquido modificado, 5 pep de dianhidrido piromelítico y 50 pep de dióxido de titanio, se conformó a un polvo y se pulverizó sobre un sustrato metálico.
- Las películas fueron estufadas durante 30 minutos
20. a 185°C. Los revestimientos curados eran continuos a un espesor de película de 45 micras y exhibían una buena dureza y adhesión.
- EJEMPLO 6
- Se añadieron a un reactor 832 pep de neopentilglicol, calentándose a 135°C aproximadamente. Al glicol fundido
25. se añadieron entonces 996 pep de ácido isoftálico y los reactantes se calentaron hasta iniciarse la destilación de agua. La separación del agua se continuó hasta alcanzar un índice de acidez de 5,1 y el contenido del reactor se enfrió a unos
30. 170°C. Se cargaron al reactor 192 pep de anhídrido trimelítico



- y la temperatura se elevó para promover la destilación del agua. La destilación se continuó hasta obtener un índice de acidez de 30,2. El alquido se enfrió a 190°C y se cargaron al matraz 250 pep de Cardura E. Los reactantes se mantuvieron a
5. 190 - 195°C hasta que el índice de acidez descendió a 0,4. El alquido modificado así producido dió un punto de reblandecimiento de 86 - 87°C, una viscosidad de 13 (tubos PRS a 25°C) y un índice de hidroxilo de 79,2.
10. De forma similar a la indicada en el ejemplo 1, se combinaron 95 pep del alquido modificado, 5 pep de dianhidrido piromelítico y 50 pep de dióxido de titanio rutilo, se conformó a un polvo que se pulverizó sobre un sustrato metálico. Los revestimientos fueron estufados durante 30 minutos a 185°C, para dar películas que eran continuas, brillantes y duras.
15. Los ejemplos anteriores pueden ser considerados como ilustrativos de un proceso de tres etapas para la producción de alquidos modificados, en el cual el alquido sin modificar se produce en dos etapas mediante reacción de por lo menos un dialcohol o polialcohol con al menos un ácido dicarboxílico
20. o policarboxílico, para formar un alquido intermedio que se hace reaccionar entonces con otro constituyente del componente alcohólico o del componente ácido carboxílico, o con al menos un constituyente de ambos componentes. En otra versión preferida de la invención, el alquido modificado se prepara mediante
25. un proceso de dos etapas en el cual los componentes alcohólico y ácido carboxílico se hacen reaccionar in toto en una sola etapa. El siguiente ejemplo 7 es ilustrativo de esta versión preferida.

EJEMPLO 7

30. Se carga en un reactor 268 pep de trimetilolpropano,



5. 832 pep de neopentilglicol, 109 pep de ácido adípico y 1.451 pep de ácido isoftálico, calentándose hasta iniciarse la destilación de agua. La reacción se continúa hasta alcanzar un índice de acidez de aproximadamente 20. El alquido sin modificar así producido, se enfría a 195°C aproximadamente, se añaden 160 pep de Cardura E y los reactantes se mantienen a 90 - 195°C, hasta alcanzar un índice de acidez de 4 aproximadamente, en cuyo momento el alquido modificado se descarga del reactor.
10. El alquido modificado así producido, tenía propiedades sorprendentemente similares a las del alquido modificado del ejemplo 1. Un material de revestimiento en polvo, producido a partir del alquido modificado, y aplicado en la forma descrita en el ejemplo 1, exhibía también propiedades equivalentes.
15. NOTA
20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 41.697 de 8 de septiembre de 1.972, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALQUIDOS SATURADOS MODIFICADOS; caracterizándose por lo siguiente:
25. 1.- Procedimiento para la obtención de alquidos saturados modificados, caracterizado porque comprende reducir el
- 30.



5. índice de acidez de un alquido sin modificar que tiene un índice de acidez de 10 a 50, y producido por reacción de un componente alcohólico que incluye como mínimo un di- ó poli- alcohol con un componente ácido carboxílico que incluye al menos un ácido di- o policarboxílico, mediante reacción de dicho alquido sin modificar con una cantidad tal de un monoepóxido que sea capaz de reaccionar con hasta 10 % del componente ácido carboxílico total antes de la reacción de dicho componente con el componente alcohólico.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el índice de acidez se reduce a menos de 10.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el alquido sin modificar y el alquido modificado, tienen cada uno un índice hidroxilo del orden de 20 a 300.
15. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el monoepóxido es un óxido de etileno mono-sustituído.
20. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el alquido sin modificar es uno producido en dos etapas, por reacción de por lo menos un di- o polialcohol con al menos un ácido di- o policarboxílico, para formar un alquido intermediario, el cual se hace reaccionar entonces con otro constituyente de los componentes alcohólico o ácido carboxílico o con al menos otro
25. componente de cada uno de los componentes.
- 6.- Procedimiento para la obtención de alquidos saturados modificados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 24 NOV. 1973

BRITISH INDUSTRIAL PLASTICS LIMITED.

X GOMEZ ACEBO Y MOJER

p. p. Firmado: L. Gomez Fernández