



10 ES	11 21	NUMERO 447.193	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 21-4-76	

PATENTE DE INVENCION

447193

10 PRIORIDADES: 31 NUMERO: P.C.1318	32 FECHA: 21 de abril de 1975	33 PAIS: AUSTRALIA
---	----------------------------------	-----------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL: C08C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA LECHADA ACUOSA DE GRANULOS VESICULADOS DE RESINA DE POLIESTER.
--

71 SOLICITANTE (S): DULUX AUSTRALIA LTD., entidad australiana.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE: 1 Nicholson Street, Melbourne, Victoria, Australia 3001

72 INVENTOR (ES): ROGER HAMPTON COATES., JOHN GILLAN.
--

73 TITULAR (ES):

74 REPRESENTANTE: GOMEZ-ACEBO

Esta invención se relaciona con un nuevo procedimiento para preparar gránulos de resina de poliéster vesiculados.

5 Se ha propuesto la utilización de gránulos de polímeros vesiculados con diámetros del orden de 0,5 a 500 micras, como agentes de mateado y texturación en pinturas y plásticos, y como cargas para papel. Los gránulos de este tipo general se describen, por ejemplo, en la patente australiana No. 439.432, en la cual se describe por otra parte que
10 la relación del diámetro del gránulo al diámetro de la vesícula debe ser de al menos 5/1.

La patente australiana No. 455.277 describe que se pueden preparar gránulos vesiculados de resina de poliéster reticulada, a partir de resinas de poliéster insaturado carboxiladas determinadas, mediante un proceso que comprende
15 la emulsificación de un monómero insaturado, por ejemplo estireno, en agua, en presencia de una base fuerte, seguido por un curado de la resina. Se pueden incorporar partículas de pigmento en los gránulos, pigmentando primero la solución de resina de poliéster y mediante una técnica de doble emulsión
20 en la cual se suspende primero una dispersión del pigmento en agua en forma de gotas dentro de la solución de resina de poliéster insaturado. A su vez, esta suspensión se dispersa en forma de perlas en agua.

25 Las perlas se estabilizan por la presencia de un polímero soluble en agua, por ejemplo un poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado, en la fase de agua externa.

30 El curado de la resina de poliéster insaturado se inicia de forma convencional, por ejemplo empleando

iniciadores de radicales libres. El producto resultante es una lechada acuosa de gránulos vesiculados y reticulados de resina de poliéster.

5 Si bien los gránulos vesiculados en forma de lechadas acuosas pueden ser adecuados para su incorporación directa en productos acuosos, por ejemplo pinturas acuosas en latex, sin extractar y secar primero los gránulos, esta etapa no puede evitarse claramente cuando se preparan productos fi-
10 nales no acuosos. La presencia de un estabilizador o coloide protector, polimérico, soluble en agua, en las lechadas, puede introducir complicaciones económicas y técnicas indeseables en el proceso de extracción y de secado, de modo que cuando se requieren gránulos anhidros sería deseable eliminar o reducir
15 drásticamente el empleo de dicho componente polimérico soluble en agua.

Se ha descubierto ahora un procedimiento para preparar gránulos vesiculados de resina de poliéster, con el cual se pueden evitar ciertas de las limitaciones existentes
20 en los procedimientos conocidos. Los gránulos así preparados tienen ciertas ventajas importantes y sorprendentes con respecto a los gránulos vesiculados de resina de poliéster conocidos hasta el presente.

El procedimiento que se describe en esta
25 solicitud, comprende el empleo de una resina de poliéster insaturado en la cual se incorporan cadenas de poli(óxido de etileno). Esta resina co-reacciona de forma conocida con el monó-
mero etilénicamente insaturado. Por otra parte, una solución de la resina en monómero etilénicamente insaturado, tras agi-
30 tación con agua, forma una dispersión globular auto-estabili-
zada de la solución de la resina en agua y los glóbulos indi-

viduales adquieren espontaneamente una estructura vesiculada.

Por consiguiente, se proporciona ahora un procedimiento para preparar una lechada acuosa de gránulos vesiculados de resina de poliéster, mediante agitación en agua de una solución de una resina de poliéster insaturado en monómero etilénicamente insaturado, para formar una dispersión en agua de glóbulos de la solución de resina de poliéster insaturado, y ulterior adición, a la dispersión, de un iniciador de radicales libres, para iniciar la co-reacción del monómero insaturado; caracterizándose además el procedimiento porque:

(1) La resina de poliéster debe comprender de 2 a 50 % en peso de cadenas de poli(óxido de etileno) de peso molecular promedio 1000 - 10.000, que sean solubles en agua a la temperatura de procesado del gránulo; y

(2) El monómero etilénicamente insaturado debe tener una solubilidad inferior al 5 % en peso en agua.

Los gránulos de resina de poliéster se pueden separar del agua de la lechada y secarse.

Las resinas de poliéster insaturado que co-reaccionan con el monómero etilénicamente insaturado, para dar una estructura polimérica reticulada, constituyen una clase bien conocida en la técnica, constituyendo por otra parte vías para iniciar la reacción de polimerización. El tipo reconocido más ampliamente de resina de poliéster insaturado, consiste en el producto de reacción de condensación de polioles y ácidos polibásicos, de los cuales al menos una porción está etilénicamente insaturado, por ejemplo etilenglicol reaccionado con ácido maléico o anhídrido acético. Una resina de este tipo contendrá normalmente grupos carboxilo sin reaccionar, cuya concentración se expresa como índice de acidez de la resina en unidades

de equivalente-mg KOH por 1 gramo de la resina.

La práctica de esta invención no exige requerimientos desusualmente críticos con respecto a la naturaleza o índice de acidez de la resina de poliéster a utilizar, excepto al requerimiento en relación con el contenido en poli(óxido de etileno). Sin embargo, y para las condiciones de procesado más estables, se ha encontrado que es preferible trabajar con resinas que tienen índices de acidez de 10-50 mgm KOH por gramo.

La elección de componentes disponibles para el formulador de poliéster, se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos:

Acidos alifáticos insaturados, por ejemplo ácidos maléico, fumárico, itacónico, citracónico y mesacónico.

Acidos alifáticos saturados, por ejemplo ácidos malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, azeláico, hexahidroftálico y sebácico; y

Acidos aromáticos, por ejemplo ácidos ftálico, iso-ftálico, tereftálico, tetracloroftálico, trimelítico y trimésico.

Los correspondientes anhídridos de ácido, en aquellos casos que existan, constituyen también unos componentes comunes para tales poliésteres.

Alcoholes dihidricos adecuados se eligen, por ejemplo, entre etilenglicol, dietilenglicol, hexano-1,6-diol, propilenglicol, dicitclohexanol y neopentilglicol. Alternativamente, el alcohol puede ser uno que contenga inicialmente 3 o más grupos hidroxilo, siendo los grupos en exceso a dos, al menos en parte, opcionalmente eterificados con, por ejemplo, un alcohol monohídrico, por ejemplo metanol, etanol y n-butanol, o esterificados con un ácido monobásico, por ejemplo ácido

benzóico, ácido p-terc-butilbenzóico y ácidos alifáticos de cadena similar de hasta 18 átomos de carbono de longitud de cadena, por ejemplo ácido graso de aceite de coco.

5 Los métodos mediante los cuales se formulan y fabrican estos poliésteres insaturados, son ya bien conocidos en la técnica.

10 Como anteriormente se ha descrito, los requerimientos de esta invención superponen a las prácticas de formulación antes descritas, la necesidad esencial de que la resina de poliéster insaturado comprende 2-50 % en peso de cadenas de poli(óxido de etileno). Para ciertas aplicaciones, la gama preferida es de 2-20 % en peso. Existen diversos modos en los cuales se puede incorporar una mitad de este tipo en una resina de poliéster. Los grupos terminales de cadenas de poli(óxido de etileno) como normalmente se preparan, son grupos hidroxilo, aunque (en función del método de polimerización usado) uno de los grupos puede ser alcoxi, por ejemplo un grupo metoxi. Por lo tanto, y con respecto a la concentración de grupos hidroxilo, el poli(óxido de etileno) puede ser mono- o di-funcional, refiriéndose normalmente las especies difuncionales a poli(etilenglicoles). La naturaleza de los poli(óxidos de etileno) es bien conocida y revisada en, por ejemplo, "Organic Polymer Chemistry", Saunders, K.J., Chapman y Hall, Londres, 1973. De este modo, la vía más directa de unir una mitad poli(óxido de etileno) a un poliéster insaturado, consiste en utilizar su grupo o grupos hidroxilo en una reacción de esterificación. Por ejemplo, se puede hacer reaccionar un poli(óxido de etileno) monohidroxi-terminado, a través de su grupo hidroxilo, con un grupo carboxilo de la resina de poliéster, para unificar ambos componentes a través de un enlace

15

20

25

30

éster. Por otro lado, si la cadena de poli(óxido de etileno) está terminada en ambos extremos por grupos hidroxilo, puede ser utilizada como un alcohol dihidrico en la preparación de la resina de poliéster insaturado misma.

5 El poli(óxido de etileno) para utilizarse de este modo, puede prepararse facilmente por métodos conocidos, a partir de óxido de etileno, y por otra parte también se conoce en el comercio; por ejemplo, ciertos productos vendidos en el mercado con la marca registrada "Carbowax" (Marca registrada de Union Carbide Corp., U.S.A.). Para la presente
10 finalidad, el poli(óxido de etileno) debe ser soluble en agua a la temperatura de procesado del gránulo y debe tener un peso molecular promedio de 1.000 a 10.000. Aunque los polímeros deben ser esencialmente aquellos de óxido de etileno, no se excluye del empleo de este término la presencia en los mismos de
15 una proporción menor de algún otro óxido de alquileno, por ejemplo óxido de propileno, a condición de que el poli(óxido de alquileno) permanezca en su totalidad en forma soluble en agua a la temperatura del procesado del gránulo.

20 Otra vía indirecta para introducir poli(óxido de etileno) en el poliéster, consiste en hacer reaccionar primero un poli(óxido de etileno) monohidroxi-terminado con un ácido tribásico, por ejemplo anhídrido de ácido trimelítico, en proporciones equimolares, y utilizar entonces el éster de
25 ácido dibásico así formado en la preparación de la resina de poliéster insaturado como reactante de ácido dibásico.

La primera etapa en la preparación de los gránulos vesiculados según el presente procedimiento, consiste en disolver la resina de poliéster insaturado elegida en un
30 monómero etilenicamente insaturado con el cual co-reaccionará

cuando se inicie la polimerización mediante un mecanismo de radicales libres. El monómero insaturado deberá ser esencialmente insoluble en agua habiéndose encontrado que resultan satisfactorios para esta finalidad los monómeros que tienen una solubilidad inferior al 5 % en peso en agua.

Se puede usar un solo monómero o una mezcla de monómeros y, en general, el monómero contendrá solo un único doble enlace polimerizable. Sin embargo, se sabe que los monómeros polifuncionales, es decir monómeros que contienen más de un doble enlace polimerizable, se utilizan también para reticular resinas de poliéster insaturado. Dichos monómeros polifuncionales están, sin embargo, normalmente presentes solo como un constituyente menor de una mezcla de monómeros, cuya proporción mayor es monómero monofuncional. Por lo tanto, en la realización de esta invención se pueden usar mezclas que comprenden, por ejemplo divinilbenceno.

La base tenida en cuenta para la selección del monómero etilénicamente insaturado que reaccionará con el polímero insaturado, puede tomarse de la técnica anterior y aplicarse directamente al proceso de la presente invención. En la práctica, se ha encontrado que el monómero más generalmente útil es el estireno, a causa de la facilidad con la cual se puede polimerizar con una amplia gama de resinas de poliéster insaturado. Sin embargo, se proporcionan resultados excelentes empleando mezclas de estireno con otro monómero, en especial "viniltolueno" y metacrilato de metilo. Para lograr los mejores resultados, se prefiere que el monómero comprenda al menos 50 % en peso de estireno.

No obstante, la elección del monómero no está restringida a los monómeros anteriores solamente. Teniendo en

cuenta los requerimientos de que el monómero total debe ser esencialmente insoluble en agua y por otra parte debe ser un disolvente para la resina de poliéster insaturado, puede estar presente en una proporción menor otros monómeros insaturados polimerizables, por ejemplo, para modificar las propiedades físicas de las resinas co-reaccionadas. Comonómeros típicos son, por ejemplo, acrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, acrilonitrilo y cianurato de trialilo. En general, se ha encontrado que el límite superior de utilidad de tales monómeros es del 10 % en peso basado en el monómero total usado. Las concentraciones superiores proporcionan gránulos que o bien son demasiado frágiles o bien son demasiado cauchutosos para utilizarse de un modo eficaz, por ejemplo, en composiciones de pintura.

Opcionalmente, se puede mezclar un pequeño porcentaje en peso de un líquido orgánico no polimerizante, por ejemplo n-butanol o tolueno, con el monómero, para incrementar la solubilidad de la resina de poliéster en el mismo, o se puede introducir como una parte incidental del proceso, por ejemplo en la preparación del poliéster.

Cuando una solución de poliéster insaturado en monómero polimerizable de este tipo se añade al agua con fuerte agitación, forma una suspensión auto-estabilizante de glóbulos de solución de poliéster en agua. La agitación se continua vigorosamente hasta que se consiga el tamaño deseado de glóbulos, el cual corresponderá aproximadamente con el tamaño final del gránulo. La reducción de los glóbulos al tamaño deseado puede ser acelerada por la adición a agua de una cantidad limitada, no superior a 5 % en peso del poliéster, de un surfactante aniónico tal como, por ejemplo, "Aerosol" M.A.

(Aerosol es una marca registrada de American Cyanamid Co.),
o un coloide soluble en agua, por ejemplo hidroxietilcelulosa.
Al mismo tiempo, las pequeñas vesículas separadas cargadas de
líquido se forman espontáneamente dentro de los glóbulos de
solución de resina de poliéster. Cada glóbulo contiene una plu-
5 ralidad de vesículas, cuyos diámetros son pequeños en relación
con el diámetro de los glóbulos. Los volúmenes de las vesicu-
las son del orden de 20 a 60 % del volumen de los glóbulos.

Cuando los glóbulos han sido reducidos por
agitación al diámetro deseado de gránulo, se añade un iniciador
10 de radicales libres a la suspensión para polimerizar y por lo
tanto reticular los gránulos de resina de poliéster. El ini-
ciador puede ser, por ejemplo, un peróxido orgánico, por ejem-
plo peróxido de benzoilo, peróxido de di-terc-butilo y peróxi-
15 do de metiletilcetona, en combinación con un acelerador, tal
como, por ejemplo, dietilanilina.

Se ha propuesto, por ejemplo en las Patentes
australianas anteriormente indicadas, que la utilidad de los
gránulos vesiculados de polímero se realiza por la inclusión en
20 los mismos de pigmentos, especialmente pigmentos blancos opa-
cos tales como, por ejemplo, dióxido de titanio. El pigmento
se puede incorporar en los gránulos de esta invención predi-
persando partículas del pigmento elegido en la solución de re-
sina de poliéster insaturado. En general, cuando el gránulo
25 incorpora una proporción de pigmento, se ha encontrado prefe-
rible adoptar la opción de añadir hasta 5 % en peso del poli-
éster de un surfactante aniónico o de un coloide soluble en
agua, por ejemplo hidroxietilcelulosa, al agua en la cual
se prepara la suspensión de glóbulos de solución de resina
30 de poliéster insaturado.

5 Los gránulos según este procedimiento se pueden preparar libres de estabilizador polimérico añadido externo que parece ser, sin perjuicio de la naturaleza de esta invención, un factor contribuyente a la facilidad relativa con la cual se pueden separar del agua y secarse.

10 La lechada de gránulos preparada como anteriormente se ha descrito se puede concentrar por sedimentación y ulterior decantación, siendo entonces centrifugados o filtrados los gránulos de la masa del agua restante. Los gránulos húmedos pueden secarse entonces, por ejemplo, mediante secado en bandejas en una atmósfera de aire caliente o empleando técnicas de lecho fluidificado.

15 Los gránulos del tipo aquí descrito, es decir gránulos de resina de poliéster reticulada que comprende 2-50 % en peso de mitades de poli(óxido de etileno) de peso molecular promedio 1.000-10.000, son particularmente útiles como componentes para películas de pintura. Una característica sorprendente y valiosa de estos gránulos, reside en que cuando se utilizan a elevadas concentraciones en volumen en la película seca de pintura, es decir, cuando comprenden 60-90 % en volumen de la película, las pinturas así producidas tienen normalmente una resistencia a las manchas mejorada en relación con aquella de las formulaciones similares preparadas a partir de gránulos de la técnica anterior, anteriormente descritos.

20

25

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes se ofrecen en peso.

EJEMPLO 1

Preparación de una resina de poliéster insaturado modificado con poli(óxido de etileno)

30

Una mezcla de 29 partes de propilenglicol, 27 partes de ácido fumárico, 12 partes de anhídrido ftálico y 7 partes de un poli(óxido de etileno) de peso molecular 6.000, conocido como "Carbowax" 6000 (marca registrada), se calienta en un recipiente de reacción acoplado con un agitador, termómetro y condensador, y se mantiene bajo condiciones de reflujo total durante 2 horas. Se añaden luego 3,5 partes de xileno al matríz y se acopla una trampa Dean & Stark para recoger el agua destilada de la reacción. La mezcla de reacción se mantiene bajo reflujo a una temperatura de hasta 210°C y se elimina agua hasta que el índice de acidez del poliéster desciende a 30 mg KOH/g resina. Se detiene el calentamiento y la mezcla de reacción se enfría. Se añaden 0,015 partes de hidroquinona a la resina una vez que la temperatura había descendido a 140°C y a continuación se añaden 21 partes de estireno cuando la temperatura habría descendido a 110°C. El producto es un líquido viscoso de color ambar.

EJEMPLO 2

Preparación de gránulos vesiculados pigmentados de poliéster, según la invención

Se mezclan 14,16 partes del poliéster del ejemplo con 5,80 partes de estireno y se dispersan a continuación, por mezclado de alta velocidad, 16 partes de pigmento de dióxido de titanio variedad rutilo. A la dispersión se añaden 0,50 partes de una pasta consistente en 55 % de peróxido de benzoilo en bencilftalato de n-butilo, mezclándose completamente. La mezcla anterior se añade con agitación a una mezcla de 62,40 partes de agua y 0,29 partes de hidroxietilcelulosa. La calidad real empleada es "Natrosol" 250 HR, ("Natrosol" es una marca registrada de Hercules Co., U.S.A.). Después de agi-

5 tar durante 1 minuto, se añaden 0,46 partes de una solución acuosa al 80 % de dihexilsulfosuccinato de sodio y se continúa la agitación. Se forma una emulsión estable de aceite en agua de glóbulos de solución de resina de poliéster y se continúa la agitación hasta que el tamaño máximo de las partículas de la emulsión, observado por microscopio, es de 30 micras. A continuación, se añaden 0,16 partes de dietilanilina y se detiene la agitación. En un periodo de 1 hora, la temperatura sube desde 20 a 40°C lo cual indica que se verifica una reacción de polimerización exotérmica. El producto es una lechada de gránulos poliméricos vesiculados, pigmentados, esféricos, cuyo volumen de vesícula se estima, por microscopio, es aproximadamente 50 % del volumen total de los gránulos.

EJEMPLO 3

15 Ejemplo comparativo de una composición de pintura que muestra propiedades mejoradas con respecto a una pintura similar que comprende gránulos poliméricos vesiculados del tipo descrito en la Patente australiana No. 445.277.

Pintura A

20 A 43,86 partes de la lechada de gránulos poliméricos del ejemplo 2, se añaden 19,92 partes de un latex acrílico acuoso (Rohm and Haas AC 61) y 16,58 partes de una dispersión acuosa al 71 % de pigmento de dióxido de titanio, variedad rutilo. Se añaden lentamente 1,4 partes de fosfato de tributilo, 16,5 partes de agua y 0,18 partes de hidroxietilcelulosa y la mezcla se agita hasta que la viscosidad alcance un valor constante.

Pintura B

30 Se prepara una pintura similar a la pintura A, a excepción de que los gránulos poliméricos utilizados en la

pintura A son sustituidos, en una base de peso en seco, por gránulos vesiculados de resina de poliéster del mismo tamaño pero preparados según la Patente australiana No. 445.277.

5 Las pinturas A y B son esparcidas lado con lado sobre una carta de poder cubriente Morest en películas del mismo espesor y se dejan secar durante la noche al aire, tras lo cual se envejecen durante 24 horas más. A continuación se aplican homogéneamente a ambas películas de pintura, manchas, incluyendo una dispersión de negro de humo en aceite mineral, negro de lapicero, creta roja y polvo doméstico.

10 Las pinturas son frotadas con un trapo mojado con agua y detergente doméstico. Se observa que las manchas son eliminadas más fácilmente de la pintura A que de la pintura B. En el caso de la mancha de aceite mineral, la eliminación es casi completa en la película A pero muy ligera solo en la película B.

EJEMPLO 4

Preparación de gránulos vesiculados, libres de pigmento, de resina de poliéster, según el proceso de esta invención

20 A 90 partes de resina de poliéster, preparada como en el ejemplo 1, se añaden 30 partes de estireno y 3 partes de una pasta al 55 % en peso de peróxido de benzoilo en bencilftalato de n-butilo, para formar una solución clara. Esta solución se añade entonces con agitación a 200 partes de agua formándose en la misma una dispersión estable de tipo

25 agua en aceite.

A la dispersión así formada se añaden 0,8 partes de dietilánilina, iniciando una reacción de polimerización exotérmica que dura aproximadamente 2 horas. El producto

30 así obtenido es una lechada acuosa de gránulos de resina de

5 poliéster con un diámetro máximo de unos 50 micrometros, correspondiente al diámetro máximo de la dispersión inicial sin polimerizar del tipo agua en aceite. Los gránulos resultan contener aproximadamente 50 % en volumen de vesículas finas, que se habían formado en los mismos espontaneamente durante el proceso de fabricación de los gránulos.

Cuando se esparce sobre bandejas y se expone a una corriente de aire caliente, la lechada se seca para formar un polvo blanco y blando.

10 Se repite la preparación pero añadiendo 0,7 partes de hidroxietilcelulosa al agua en la cual se prepara la emulsión inicial de tipo aceite en agua. Se emplea aproximadamente el mismo grado de agitación en la preparación de la dispersión, pero en este caso el diámetro máximo final de los gránulos es del orden de 20 micrómetros, demostrando así la
15 utilidad de un coloide soluble en agua a la hora de facilitar la reducción de tamaño de los gránulos durante este proceso. El tamaño y grado de vesiculación y la facilidad con la cual pudieron secarse estos gránulos, guarda una estrecha relación con los gránulos de 50 micrómetros.

EJEMPLO 5

Este ejemplo ilustra la preparación de gránulos de resina de poliéster, vesiculados, pigmentados, de 30 micrómetros, según la invención.

25 A 14,16 partes del poliéster modificado con poli(óxido de etileno) del ejemplo 1, se añaden 5,80 partes de estireno, dispersándose a continuación 16 partes de pigmento de dióxido de titanio, variedad rutilo, mediante mezclado a elevada velocidad. A la dispersión se añaden 0,50 partes
30 de una pasta que consiste en 55 % en peso de peróxido de ben-

zoilo en benzoilftalato de n-butilo, mezclándose totalmente. La mezcla anterior se añade con agitación a una mezcla de 62,40 partes de agua, 0,29 partes de hidroxietilcelulosa (como en el ejemplo 2) y 0,52 partes de una solución acuosa al 30 % de un dispersante de pigmento de polifosfato. Después de agitar durante 1 minuto, se añaden 0,46 partes de una solución acuosa al 80 % de dihexilsulfosuccinato sódico y se continúa la agitación. Se forma una dispersión estable del tipo aceite en agua y se continúa la agitación hasta que el tamaño de partícula dispersa máximo, observado por microscopio, es de 30 micrómetros, tras lo cual se añaden 0,16 partes de dietilanilina y se detiene la agitación. En un periodo de 1 hora, la temperatura sube desde 20 a 40°C indicando que se verifica una reacción de polimerización isotérmica. El producto es una lechada de gránulos de poliéster vesiculados, pigmentados, esferoidales, cuyo volumen de vesículas es de aproximadamente 50 % del volumen total de los gránulos. La lechada acuosa de gránulos se seca después de su lavado para dar un polvo blando de gránulos vesiculados y pigmentados.

EJEMPLO 6

Preparación de gránulos de resina de poliéster vesiculados, pigmentados, de 5 micrómetros, según la invención.

A 27 partes del poliéster modificado con poli(óxido de etileno) del ejemplo 1, se añaden 11 partes de estireno y se dispersan 31 partes de pigmento de dióxido de titanio, variedad rutilo. A esta mezcla se añade luego 1 parte de una pasta al 55 % en peso de peróxido de benzoilo en bencilftalato de n-butilo. La dispersión anterior se añade con agitación a una mezcla de 118 partes de agua, 1,8 partes de hi-

droxietilcelulosa y 1,6 partes de dihexilsulfosuccinato sódico. Se forma una dispersión del tipo aceite en agua, cuyo tamaño de partícula se reduce por mezclado vigoroso a un valor medio de 5 micrómetros aproximadamente. Se añaden 16 partes
5 de agua y 0,3 partes de dietilanilina y se observa que tiene lugar una reacción exotérmica en un periodo de unas 2 horas. El producto es una lechada de gránulos vesiculados poliméricos, pigmentados, de un tamaño medio de 5 micrómetros aproximadamente. Esta lechada se seca después de su lavado para dar un polvo
10 seco de gránulos de poliéster, vesiculados y pigmentados.

EJEMPLO 7

Preparación según la invención de gránulos pigmentados de resina de poliéster con un bajo volumen de vesículas

A 27 partes del poliéster modificado con
15 poli(óxido de etileno) del ejemplo 1, se añaden 11 partes de estireno, tras lo cual se dispersan 31 partes de pigmento de dióxido de titanio de variedad rutilo. A continuación, se añade una parte de una pasta al 55 % en peso de peróxido de benzoilo en bencilftalato de n-butilo. Esta mezcla se añade
20 luego con agitación a una fase acuosa consistente en 120 partes de agua, 0,5 partes de hidroxietilcelulosa, 3,5 partes de cloruro sódico y 0,5 partes de dihexilsulfosuccinato sódico. Se forma una dispersión del tipo aceite en agua, cuyas partículas dispersas se reducen por agitación a unos 30 micrómetros
25 de diámetro máximo. A continuación, se añaden 0,3 partes de dietilanilina a la dispersión y se observa que tiene lugar una reacción de curado exotérmica en un periodo de 2 horas. El producto es una lechada de gránulos de poliéster pigmentados de un diámetro de hasta 30 micrómetros y con un volumen de
30 vesículas del 20 % aproximadamente del volumen total de grá-

nulos. La lechada se seca en una corriente de aire caliente para formar un polvo blanco y blando.

EJEMPLO 8

5 Este ejemplo ilustra la preparación de gránulos vesiculados de resina de poliéster según la invención.

Un poliéster modificado con poli(óxido de etileno) adecuado para la preparación de gránulos vesiculados de resina de poliéster según la invención, se preparan como sigue:

10 Se añaden 33 partes de un metoxipoli(óxido de etileno) (conteniendo un grupo metoxi terminal y un grupo hidroxilo terminal por molécula) de peso molecular promedio 2.100, a un recipiente de reacción acoplado con agitador, termómetro y condensador, junto con 5 partes de xileno y 3,2
15 partes de anhídrido trimelítico. Esta mezcla se mantiene bajo reflujo a unos 160°C hasta que la concentración de grupos anhídrido, por análisis infrarrojo, ha descendido a un bajo valor constante. La mezcla se enfría a 130°C y se añaden 4 partes de anhídrido ftálico, 14 partes de ácido fumárico y 13
20 partes de propilenglicol. La mezcla se calienta a reflujo y se mantiene durante 1 hora. Se acopla entonces una trampa Dean & Stark para recoger el agua condensada de la reacción. La mezcla se mantiene bajo reflujo a temperatura de hasta 210°C y se elimina el agua hasta que el índice de acidez del poliéster
25 desciende a 30 mg KOH/g resina. Se detiene entonces el calentamiento y la mezcla de reacción se enfría. Se añaden 0,015 partes de hidroquinona una vez que la temperatura ha descendido a 140°C y se añaden 26 partes de estireno una vez que la temperatura ha descendido a 110°C. El producto es un líquido
30 viscoso, de color ambar turbio.

La resina de poliéster así obtenida se emplea luego para preparar gránulos vesiculados por los métodos descritos en los ejemplos 4-7. A partir del poliéster de este ejemplo se obtienen gránulos de propiedades similares a los obtenidos a partir del poliéster del ejemplo 1.

EJEMPLO 9

Este ejemplo ilustra la preparación de gránulos vesiculados por resina de poliéster según la invención, empleando varias resinas de poliéster modificadas con poli(óxido de etileno), como se describe a continuación:

(a) Se prepara un poliéster modificado con poli(óxido de etileno) por el método del ejemplo 1, pero sustituyendo una mitad del propilenglicol por neopentilglicol, sobre una base equimolar.

(b) Se prepara una resina de poliéster modificada con poli(óxido de etileno) por el método del ejemplo 1, pero sustituyendo el ácido fumárico por anhídrido maléico, sobre una base equimolar.

(c) Se prepara una resina de poliéster modificada con poli(óxido de etileno) por el método del ejemplo 1, pero sustituyendo el 10 % en peso del monómero de estireno por monómero de metacrilato de metilo.

(d) Se prepara una resina de poliéster modificada con poli(óxido de etileno) por el método del ejemplo 1, pero sustituyendo el 10 % en peso del estireno monómero por viniltolueno monómero.

Los poliésteres anteriores se convierten a su vez en gránulos poliméricos vesiculados por el método del ejemplo 2, encontrándose que se obtienen gránulos de resina de poliéster, vesiculados, satisfactorios.

EJEMPLO 10

Este ejemplo ilustra, con fines comparativos, procedimientos para preparar gránulos vesiculados de resina de poliéster, fuera del alcance de la presente invención.

5 Se intentan preparar gránulos vesiculados de poliéster, en donde las resinas de poliéster son las siguientes:

10 (a) Se prepara una resina de poliéster por el método del ejemplo 1, pero usando 70 partes de un poli(óxido de etileno) de peso molecular 6000, en lugar de 7 partes del mismo.

El producto, una vez frío, es un semisólido y no puede convertirse a gránulos vesiculados de polímero por el método de la invención.

15 (b) Se prepara una resina de poliéster por el método del ejemplo 1 pero usando una parte de poli(óxido de etileno) de peso molecular 6000 en lugar de 7 partes del mismo.

20 El producto es un líquido viscoso de color ambar que no produce una dispersión estable en agua por el método del ejemplo 2 y no puede ser curado para dar una dispersión de gránulos vesiculados de resina de poliéster según la invención.

25 (c) Se prepara una resina de poliéster por el método del ejemplo 1 pero usando un peso igual de un poli(óxido de etileno) de peso molecular promedio 600, en lugar del poli(óxido de etileno) de peso molecular promedio 6000.

30 El producto es un líquido viscoso de color ambar que no forma una dispersión estable en agua por el método del ejemplo 2 y que no puede curarse para dar una dispersión de gránulos vesiculados de resina de poliéster según la inven-

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar una lechada acuosa de gránulos vesiculados de resina de poliéster; caracterizado porque comprende agitar en agua una solución de una resina de poliéster insaturado, que comprende de 2 a 50 % en peso de cadenas poli(óxido de etileno) de peso molecular en promedio 1.000-10.000 que son solubles en agua a la temperatura de procesado de los gránulos, en un monómero etilénicamente insaturado que tiene una solubilidad inferior a 5 % en peso en agua, para formar una dispersión en agua de glóbulos de la solución de resina de poliéster insaturado; y añadir entonces a la dispersión un iniciador de radicales libres para iniciar la co-reacción de la resina de poliéster insaturado con el monómero etilénicamente insaturado.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina de poliéster insaturado tiene un índice de acidez de 10-50 mg KOH por g.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el monómero etilénicamente insaturado comprende al menos 50 % en peso de estireno.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el monómero etilénicamente insaturado comprende hasta 10 % en peso de un monómero elegido entre acrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, acrilonitrilo y cianurato de trialilo.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la dispersión en agua de glóbulos de solución de resina de poliéster insaturado se efectúa en presencia, en el agua, de hasta 5 %, basado en el peso de resina de poliéster, de un surfactante

aniónico o de un coloide soluble en agua.

6.- Procedimiento para preparar una lechada acuosa de gránulos vesiculados de resina de poliéster, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

16 JUL 1976
DULUX AUSTRALIA LTD.

L. GARCIA L. GARCIA
D. GARCIA L. GARCIA

[Handwritten signature]