

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	464740		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			5 DICIEMBRE 1977		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO		10 Diciembre 1976		FRANCIA
	76.37196				

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	52	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08G		

54	TITULO DE LA INVENCION
	" UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA OBTENCION DE NUEVOS POLI CARBONATOS ALIFATICOS O CICLOALIFATICOS TRIOLES "

71	SOLICITANTE (S)
	SOCIETE NATIONALE DES POWDRES ET EXPLOSIFS, S.A.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	12, quai Henri IV - 75181 PARIS CEDEX 04 (Francia).

72	INVENTOR (ES)
	Claude PASAGNE, Rémy LIPPLER, Jean-Pierre SENET y Jacques PLAZANET.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	MODESTO POLO SANZ - Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

UNE A - 4 MOD. 3106

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta. UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

20 JUL. 1978

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención de nuevos policarbonatos alifáticos trioles de masa molar inferior a 3.000, que contienen segmentos hidrófobos y líquidos a temperatura ambiente. Estos nuevos policarbonatos alifáticos trioles permiten una preparación cómoda de resinas aminoplastas modificadas mediante reacción con condensados melamina-formol eterificados.

Es conocido, por ejemplo por la patente francesa nº 1.152.157 o por la patente americana nº 2.787.632, que puede obtenerse un policarbonato alifático diol mediante transesterificación entre un diol alifático y una mezcla de dioles alifáticos y un carbonato alifático o aromático.

Es conocido igualmente, por la patente francesa nº 1.155.185 que pueden obtenerse policarbonatos mediante transesterificación de una mezcla diol/triol por un carbonato alifático. Se obtiene así un policarbonato polihidroxilado reticulado que conduce por reacción con diisocianatos a polímeros de densidad y rigidez aumentada. La obtención de policarbonatos polihidroxilados mediante transesterificación de una mezcla diol/triol con la ayuda de un carbonato alifático o aromático se describe en particular en las patentes francesas nºs 2.010.777 y 2.037.006. Estos policarbonatos polihidroxilados se describen en general como compuestos sólidos o aceites viscosos.

La solicitante ha descubierto ahora que, de manera sorprendente, los policarbonatos alifáticos o cicloalifáticos trioles, es decir que incluyen tres grupos terminales hidróxilos OH por cada cadena de polímero, de masa molar inferior o igual a 3.000, conteniendo segmentos hidrófobos y

obtenidos mediante transesterificación a partir de un triol alifático primario y de una mezcla de dos dioles HOAOH y HOBOH tales como se definen más adelante, siendo por lo menos uno de los radicales A o B un radical hidrófobo, son líquidos a temperatura ambiente cuando las relaciones molares entre los dos dioles y el triol responden a las siguientes condiciones:

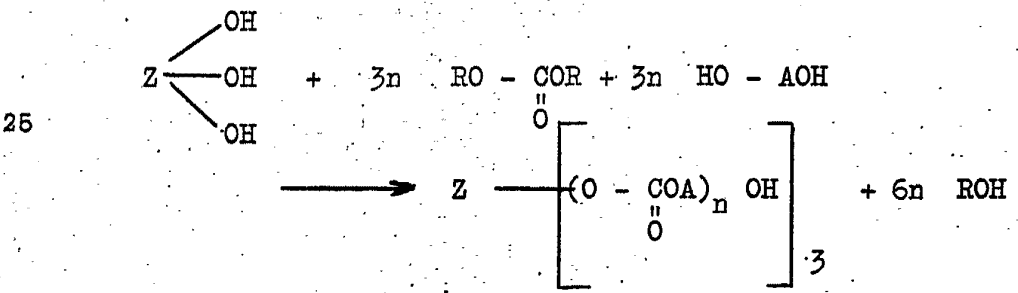
- la proporción de triol alifático primario es tal que existe estadísticamente una molécula de triol por cada cadena de polímero.
- las proporciones de dioles son tales que el policarbonato triol obtenido es equivalente a una mezcla de a% en masa de un policarbonato derivado del triol y del diol HOAOH solo y de b% en masa de un policarbonato derivado del triol y del diol HOBOH solo, y respondiendo los porcentajes a y b a la doble condición siguiente:

$$30\% \leq a\% \leq 70\%$$

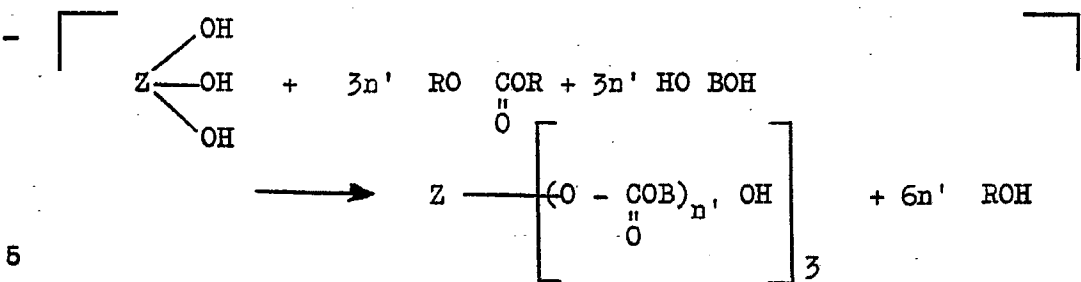
$$a\% + b\% = 100\%$$

Si $R - O - \underset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\parallel}} C - O - R$ representa el carbonato que

sirve para la transesterificación, los esquemas reaccionales correspondientes serían los siguientes:



~~_____~~



en los cuales:

Z representa un radical alcoilo trivalente,
 n y n' son números que representan los grados de polimerización,

10 \overline{M}_n representan la masa molar media en número del policarbonato obtenido a partir del diol HOAOH solo,
 $\overline{M}_{n'}$ representa la masa molar media en número del policarbonato obtenido a partir del diol HOBOH solo.

15 Por definición de a y b, en z g del policarbonato resultante, existen $\frac{az}{100 \overline{M}_n}$ moles del policarbonato derivado del diol HOAOH y $\frac{bz}{100 \overline{M}_{n'}}$ moles del policarbonato derivado del diol HOBOH.

20 Por consiguiente, para obtener zg de policarbonato es preciso utilizar

$$\frac{z}{100} \left(\frac{a}{\overline{M}_n} + \frac{b}{\overline{M}_{n'}} \right) \text{ moles de triol } \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{Z} \\ | \\ \text{OH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$

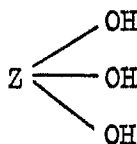
25 $3n \frac{az}{100 \overline{M}_n}$ moles del diol HOAOH

$3n' \frac{bz}{100 \overline{M}_{n'}}$ moles del diol HOBOH

$$\frac{z}{100} \left(\frac{3n a}{\overline{M}_n} + \frac{3n' b}{\overline{M}_{n'}} \right) \text{ moles de carbonato RO } \begin{array}{c} \text{COR} \\ || \\ \text{O} \end{array}$$

30 Se observará que si se fijan las masas molares me-

días en número \overline{Mn} y $\overline{Mn'}$ los grados de polimerización n ,
t, n' son fijos e inversamente. En efecto, si Md represen-
ta la masa molar del diol HOAOH, si Md' representa la masa
molar del diol HOBOH y si Mz representa la masa molar del
5 triol



se obtiene:

10
$$n = \frac{\overline{Mn} - Mz}{3(26+Md)} , \quad n' = \frac{\overline{Mn'} - Mz}{3(26 + Md')}$$

Cómo se ha dicho más arriba, la proporción de
triol alifático primario es tal que existe estadísticamente
una molécula de triol por cada cadena de polímero. Aunque
se entiende que la solicitante no entiende verse limitada
15 por consideraciones teóricas, piensa que efectivamente existe
una molécula de triol por cada cadena de polímero.

Por triol alifático primario se entiende un triol
cuyo esqueleto hidrocarbonado es una cadena alifática que
20 puede incluir núcleos cicloalifáticos o aromáticos y cuyos
grupos hidróxilos están sujetos a unos átomos de carbonos
alifáticos primarios. El triol alifático primario debe ser
estable térmicamente y presentar un punto de ebullición a la
presión normal igual, por lo menos a 220°C. Como triol ali-
fático primario particularmente adecuados pueden mencionarse
25 el trimetilolpropano y el trimetiloletano.

Los dioles HOAOH y HOBOH pueden ser dioles ali-
fáticos o cicloalifáticos, sustituidos o no por radicales
alquilos, pudiendo la cadena alifática o el ciclo alifático
30 contener puentes éteres o tioéteres. En el caso de los

- [dioles alifáticos lineales, la cadena hidrocarbonado que]
[une los dos grupos hidroxilos OH incluye, además de los]
eventuales puentes éteres o tioéteres, de 4 a 6 átomos
de carbono; en el caso de los dioles cicloalifáticos, el
5 ciclo hidrocarbonado que incluye los grupos hidróxilos OH
comprende, además de los eventuales puentes éteres o tioé-
teres, de 4 a 6 átomos de carbono. Pueden mencionarse como
dioles particularmente bien adecuados para la presente in-
vención, el 1,4-butanodiol, el 1,3-butanodiol, el 1,5-penta-
10 nodiol, el neopentilglicol, el 1,6-hexanodiol, el 2,2,4-tri-
metil-1,6-hexanodiol, el di(etilenglicol), el tri(etilengli-
col), el 2,2,4,4-tetrametil-1,3 ciclobutanodiol, y el ciclo
hexanodimetanol.

Los agentes de transesterificación utilizables
15 según la presente invención son los carbonatos de arilo usua-
les conocidos por los expertos en la materia y en particular
el carbonato de fenilo y el carbonato de naftilo.

La transesterificación se realiza de manera clásica
con una catálisis básica. De manera general la mezcla de di-
20 les y de trioles se pone en presencia del agente de transes-
terificación y de un catalizador básico que puede ser un
alcoholato alcalino o un hidruro alcalino y más particular-
mente el metilato de sodio, el fenato de sodio o el hidruro
de litio. La mezcla así constituida se calienta y se agita
25 durante un tiempo comprendido entre 4 y 6 horas a una tem-
peratura incluida entre 120 y 150°C, aproximadamente, bajo
una presión incluida entre 120 y 50 mm de mercurio, aproxi-
madamente. A continuación, la temperatura se eleva hasta un
valor incluido entre 150°C y 190°C, mientras que la presión
30 se reduce por debajo de 50 mm de mercurio durante un tiempo

- [debido a la presencia de radicales hidrófobos en el poli-]
carbonato alifático triol. De acuerdo con una realización
preferida los policarbonatos alifáticos trioles se esterifi-
can parcialmente en caliente con aproximadamente 1% en peso
5 de ácido cítrico o de ácido trimelítico antes de reaccionar
con los condensados melamina-formol. Las resinas así ob-
tenidas presentan un excelente brillo y pueden cargarse con
pigmentos coloreados. Son adecuados para todas las aplica-
ciones de lacas al horno y en particular para el recubri-
10 miento de pequeños aparatos electrodomésticos.

El procedimiento de la invención se entenderá
más claramente con la ayuda de los ejemplos de ejecución
no limitativos que se dan a continuación.

E J E M P L O 1

15 Este ejemplo se refiere a la síntesis de un policar-
bonato alifático triol trimetilolpropano-1,4-butanodiol (a =
50%)-1,6-hexanodiol (b= 50%) de masa molar próxima a 2.000.

El aparato utilizado se compone de:

- un reactor de doble envoltura, hecho de vidrio, de 4 l,
20 provisto de un agitador eficaz, un termómetro, un manó-
metro, y un tubo buzo de acero inoxidable,
- una columna de destilación de doble envoltura, con longi-
tud útil de 320 mm, diámetro de 20 mm, con relleno de
anillos de Raschig,
- 25 - un dispositivo regulador de vacío.

Se introducen en el reactor:

- 129,2 g (0,964 mol) de trimetilolpropano,
- 697,8 g (7,753 moles) de 1,4-butanodiol,
- 737,1 g (6,246 moles) de 1,6-hexanodiol,
- 30 - 2996 g (14 moles) de carbonato de difenilo.

- Se calienta la mezcla a 120°C bajo agitación y se añaden 100 mg de metilato de sodio.

La masa reactiva se lleva entonces a 135°C bajo 48 mm/Hg. En esta fase empieza la transesterificación propiamente dicha y el fenol se destila.

5 Después de 5 horas, se ha recogido aproximadamente el 90% de la cantidad de fenol que ha de ser eliminada. Se disminuye entonces la presión a 40 mm/Hg y se lleva la temperatura a 190°C. Estas condiciones se mantienen hasta la interrupción del desprendimiento de fenol.

10 Se disminuye la temperatura del medio reactivo hasta 175°C y se fija la presión en 200 mm/Hg. Se introducen lentamente por medio del tubo buzo 100 ml de una solución acuosa al 5% del ácido acético y a continuación 300 ml de agua industrial.

15 La temperatura del medio disminuye hasta 70°C.

Se deja que la temperatura suba de nuevo a 170°C reduciendo la presión desde 200 hasta 38 mm/Hg.

Se obtiene así 1.920 g de un aceite límpido que presenta las siguientes características:

- 20
- contenido de OH: 1,51 eq/kg
 - contenido de fenol libre: 0,3%
 - viscosidad BROOKFIELD a 25°C: 170.000 cps.

A título de comparación, se ha preparado en el mismo aparato y de acuerdo con un modo operatorio idéntico, un policarbonato alifático triol de masa molar próxima a 2.000 partiendo de:

- 25
- 132,6 g (0,989 mol) de trimetilolpropano
 - 1,484 g (14 moles) de di(etilenglicol)
 - 2,996 g (14 moles) de carbonato de difenilo.

30 A pesar de la presencia de los puentes éteres de los ra-

dicales $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$, la viscosidad BROOKFIELD a 25°C del producto obtenido es de 870.000 cps y por tanto es netamente superior a la del producto precedente.

E J E M P L O 2

5 Este ejemplo se refiere a la síntesis de un policarbonato alifático triol trimetilolpropano-1,4-butanodiol (a = 50%)-1,6-hexanodiol (b = 50%) y de masa molar proxima a 1.000.

Se utiliza el aparato y se sigue el modo operativo utilizado en el ejemplo 1 (solamente es diferente la fase de elimina-
10 ción de los ultimos 10% de fenol, durante la cual la temperatura se fija en 178°C y la presión en 28 mm/Hg).

La operación se efectúa con:

- 198,7 g (1,483 mol) de trimetilolpropano
- 498,4 g (5,538 moles) de 1,4-butanodiol
- 15 - 526,4 g (4,461 moles) de 1,6-hexanodiol
- 2.140 g (10 moles) de carbonato de difenilo.

Se obtienen así 1.462 g de un aceite fluido y limpio cuyas características son las siguientes:

- contenido de OH: 2,78 eq/kg
- 20 - contenido de fenol libre: 0,17 %
- contenido de fenol total: 0,17 %.

E J E M P L O 3

Este ejemplo se refiere a la síntesis, a mayor escala, de un
25 policarbonato alifático triol trimetilolpropano - 1,4-butano diol (a = 50%) - 1,6-hexanodiol (b = 50%) de masa molar próxi ma a 1.000.

En un reactor de 20 l calentado por baño de aceite regulado por medio de un termostato y provisto de un agitador de ancla, de una columna de destilación con relleno y de una válvula
30 de fondo, se introducen:

- 1,221 kg (9,112 moles) de trimetilolpropano
- 2,708 kg (30,09 moles) de 1,4-butanodiol
- 11,623 kg (54,313 moles) de carbonato de difenilo
- 2,859 kg (24,233 moles) de 1,6-hexanodiol.

5 Se calienta la mezcla a 80°C bajo agitación y se añaden 500 mg de metilato de sodio.

La masa reactiva se lleva a 150°C bajo 110 mm/Hg. En esta fase empieza la transesterificación propiamente dicha y el fenol se destila.

10 Se recogen en 2 horas 4 kg de fenol. Manteniendo la temperatura a 150°C, se disminuye progresivamente la presión, en un tiempo de 5 horas, hasta 15 mm/Hg. Se recogen así en total 10,20 kg de fenol, o sea el 100% del valor teórico. Siendo la temperatura del medio reactivo de 165°C, se fija

15 la presión en 200 mm/Hg y se introduce por medio de la válvula de fondo, en 5 minutos aproximadamente, 600 ml de una solución acuosa de ácido acético al 1%. La temperatura disminuye hasta 140°C.

A continuación, se introducen en 5 minutos aproximadamente,

20 1,6 l de agua industrial.

Manteniendo la temperatura a 150°C y la presión en 60 mm/Hg, se hace circular una corriente de nitrógeno seco durante 20 minutos.

Se obtienen así 7,55 kg de un aceite límpido y fluido, cuyas

25 características son las siguientes:

- contenido de OH: 2,92 eq/kg
- contenido de fenol libre: 0,05%
- contenido de fenol total: 0,16%
- contenido de agua: 0,025%

30 - viscosidad en centipoises: 59.000 a 25°C y 8.300 a 50°C.

E J E M P L O 4

Este ejemplo se refiere a la síntesis de un policarbonato alifático triol trimetilolpropano - 1,4-butanodiol (a = 70%) 1,6-hexanodiol (b = 30%) de masa molar próxima a 1.000.

5 El aparato utilizado y el modo operatorio que se utilizan son los que están indicados en el ejemplo 3 con las siguientes diferencias:

- la temperatura alcanzada al final de la reacción es de 180°C.

10 - el catalizador se neutraliza mediante adición de cloruro de azelailo.

- el tratamiento con agua se sustituye por una simple desgasificación durante 15 minutos a 180°C bajo 60 mm/Hg.

La operación se efectúa con:

15 - 1,34 kg de trimetilolpropano

- 4,16 kg de 1,4-butanodiol

- 1,88 kg de 1,6-hexanodiol

- 13,306 kg de carbonato de difenilo

- 150 mg de hidruro de litio.

20 Se obtienen así 8,550 kg de un aceite límpido que presenta las siguientes características:

- contenido de OH: 3,07 eq/kg

- contenido de fenol libre: 0,46%

- contenido de fenol total: 0,45%

25 - contenido de agua: 0,022%

- viscosidad en centipoises: 46.500 a 25°C y 6.600 a 50°C.

E J E M P L O 5

Este ejemplo se refiere a la síntesis de un policarbonato alifático triol trimetilolpropano-1,4-butanodiol (a = 30%)

30 1,6-hexanodiol (b = 70%) de masa molar próxima a 1.000.

El aparato utilizado y el modo operatorio empleados son los que se indican en el ejemplo 3, con las siguientes diferencias:

- la temperatura alcanzada al final de la reacción es de 180°C.
- el catalizador se neutraliza mediante adición de cloruro de azelailo.
- el tratamiento con agua se efectúa en 23 minutos mediante adición de 1,8 l de agua industrial.

La operación se realiza con:

- 1,34 kg de trimetilolpropano
- 1,783 kg de 1,4-butanodiol
- 4,395 kg de 1,6-hexanodiol
- 12,207 kg de carbonato de difenilo
- 1 g de metilato de sodio.

Se obtienen así 8,700 kg de un aceite límpido que presenta las siguientes características:

- contenido de OH: 3,23 eq/kg
- contenido de fenol libre: 0,56%
- contenido de fenol total: 0,71%
- contenido de agua: 0,046%
- viscosidad en centipoises: 15.100 a 25°C y 2.500 a 50°C.

E J E M P L O 6

Este ejemplo describe la preparación de una laca blanca al horno realizada a partir del policarbonato alifático triol descrito en el ejemplo 2.

El policarbonato susodicho se esterifica parcialmente con ayuda de ácido trimelítico, de acuerdo con la siguiente formulación:

policarbonato	: 1.000 partes en peso
---------------	------------------------

ácido trimelítico : 83 partes en peso

El ácido trimelítico se introduce bajo agitación en el polí carbonato líquido a la temperatura ambiente. Se esterifica a 200°C durante 4 horas aproximadamente.

5 El policarbonato así esterificado se emplea en la siguiente formulacion:

dióxido de titanio RNCX de KRONOS : 20 partes en peso

policarbonato esterificado : 30,5 partes en peso

condensado melamina-formol metilado

10 al 68% de extracto seco en la mezcla

isobutanol-isopropanol 1/1 (Luwipal

LR 8334 de BASF) : 29,7 partes en peso

metiletilcetona : 19,8 partes en peso

15 El óxido de titanio se dispersa en el policarbonato con 10 partes de metiletilcetona, por medio de un triturador de mi croesferas hasta la obtención de un finura de 9 con calibre de NORTH. La fórmula se completa a continuación con la me- lamina y 9,8 partes de metiletilcetona.

20 La mezcla así obtenida se diluye con 15% de metiletilcetona para obtener una viscosidad de 25 segundos en la prueba AFNOR nº 4.

La aplicación se efectua con pistola neumática sobre chapa no recubierta desengrasada con tricloretileno en frio.

25 Después de un tiempo de presecado de 10 minutos a la tem- peratura ambiente, la aplicación se introduce en un horno de convección durante 20 minutos a la temperatura de 130°C.

Se obtiene así una laca blanca cuya dureza PERSOZ sobre un espesor de 40 μ es de 220 s y cuyo brillo medido en el me- didor de brillo GARDNER bajo un ángulo de incidencia de 45°,

30 es del 55%.

Se recordará que la dureza PERSOZ corresponde al tiempo de amortiguación de un péndulo para pasar de una amplitud de 12º a una amplitud de 4º según la norma AFNOR T 30/016 de mayo de 1965, y que el brillo GARDNER corresponde al porcentaje de luz reflejada bajo un ángulo de incidencia de 45º de acuerdo con las normas ASTM D 523- 62 T.

E J E M P L O 7

Este ejemplo se refiere a la preparación de una laca blanca al horno realizada a partir del policarbonato alifático triol descrito en el ejemplo 1.

Se opera como se describe en el ejemplo 6, con la excepción de la esterificación del policarbonato que no tiene lugar. En estas condiciones, se obtiene una laca blanca cuyas características, medidas en las condiciones del ejemplo 6, son las siguientes:

- dureza PERSOZ : 120 segundos
- brillo GARDNER: 39%.

Como resumen de la descripción que antecede, la invención tiene por objeto un procedimiento mejorado para la preparación de nuevos policarbonatos alifáticos o cicloalifáticos trioles de masa molar inferior a 3.000, que contienen segmentos hidrófobos y líquidos a la temperatura ambiente.

Los policarbonatos trioles según la invención se obtienen mediante transesterificación, a partir de un triol alifático primario y una mezcla de dos dioles HOAOH y HOBOH, siendo por lo menos uno de los radicales A o B un radical hidrófobo y precisándose que:

- la proporción de dicho triol alifático primario es tal que exista estadísticamente una molécula de dicho triol por cada cadena de polímero.

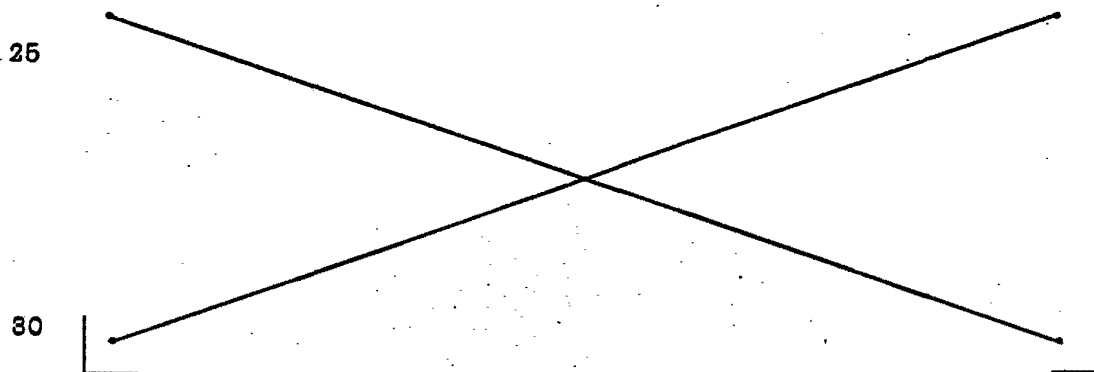
5 - las proporciones de dichos dioles son tales que el polí
carbonato triol obtenido sea equivalente a una mezcla de
a% en masa de un policarbonato derivado de dicho triol
y del diol HOAOH solo y de b% en masa de un policarbonato
derivado de dicho triol y del diol HOBOH solo, respon-
diendo los porcentajes a y b a la doble condición siguiente:

$$\begin{array}{ccc} 30\% & \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} & a\% & \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} & 70\% \\ a\% & + & b\% & = & 100\% \end{array}$$

10 El procedimiento de la invención se refiere igualmente a re-
sinas aminoplastas modificadas obtenidas a partir de dichos
policarbonatos trioles con condensados melamina-formol eteri-
ficados.

15 Todo aquello que sea accesorio en la realización
del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modifica-
ciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas
utilizados en la ejecución de la invención deberán tomarse
como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que
mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las
particularidades características.

20 La solicitante se reserva el derecho de obtención
de los oportunos Certificados de Adición complementarios
por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo
pudiera aconsejar la práctica.



REIVINDICACIONES

1).- Un procedimiento mejorado para la obtención de nuevos policarbonatos alifáticos o cicloalifáticos trioles, en forma líquida conteniendo segmentos hidrófobos, de masa molar inferior o igual a 3.000, obtenidos por transesterificación a partir de un triol alifático primario y de una mezcla de dos dioles HOAOH y HOBOH, siendo por lo menos uno de los radicales A o B un radical hidrófobo, caracterizado porque:

- 5 - la proporción de dicho triol alifático primario es tal que exista estadísticamente una molécula de dicho triol en cada cadena de polímero.
- 10 - las proporciones de dichos dioles son tales que el poli carbonato triol obtenido sea equivalente a una mezcla de a% en masa de un policarbonato derivado de dicho triol y del diol HOAOH solo y de b% de un policarbonato derivado de dicho triol y del diol HOBOH solo, respondiendo los porcentajes a y b a la doble condición siguiente:

20
$$\begin{array}{ccc} 30\% & \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} & a\% & \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} & 70\% \\ a\% & + & b\% & = & 100\% \end{array}$$

2).- Un procedimiento mejorado para la obtención de nuevos policarbonatos alifáticos o cicloalifáticos trioles, según la reivindicación 1), caracterizado porque dicho triol/alifático primario se elige en el grupo constituido por el trimetilolpropano y el trimetiloletano.

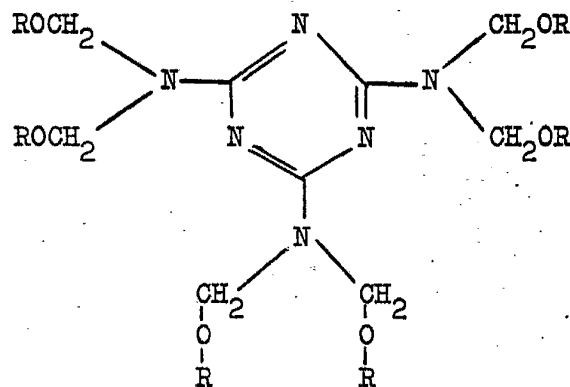
3).- Un procedimiento mejorado para la obtención de nuevos policarbonatos alifáticos o cicloalifáticos trioles, según una cualquiera de las reivindicaciones 1) ó 2), caracterizado porque dichos dioles se eligen en el grupo constituido por el 1,4-butanodiol, el 1,3-butanodiol,

30

el 1,5-pentanodiol, el neopentilglicol, el 1,6-hexanodiol, el 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, el di(etilenglicol), el tri(etilenglicol), el 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, el ciclohexanodimetanol.

4).- Un procedimiento mejorado para la obtención de nuevos policarbonatos alifáticos o cicloalifáticos trioles, según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado porque dicho triol alifático primario es el trimetilolpropano y porque dichos dioles son el 1,4-butano diol y el 1,6-hexanodiol.

5).- Un procedimiento mejorado para la obtención de nuevos policarbonatos alifáticos o cicloalifáticos trioles, según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado porque en su ejecución se obtienen resinas mediante reacción de un policarbonato con un condensado melamina-formol eterificado de fórmula:



en la cual R representa un resto alquilo inferior.

6).- Un procedimiento mejorado para la obtención de nuevos policarbonatos alifáticos o cicloalifáticos trioles, según la reivindicación 5), caracterizado porque en dichas resinas el mencionado policarbonato se esterifica parcialmente antes de reaccionar con dicho condensado, con

20
26

un ácido elegido en el grupo constituido por el ácido cí-
trico y el ácido trimelítico.

7).- "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA OBTENCION
DE NUEVOS POLICARBONATOS ALIFATICOS O CICLOALIFATICOS
TRIOLES".

Todo ello según queda expuesto en la presente Me-
moria y los ejemplos de ejecución que se describen mediante
dieciocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 5 de Diciembre de 1977.

P. A.

Modesto Polo
P.A.

10

15

20

25

30

to