

253020



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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS POLIESTERES INSATURADOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La preparación de poliésteres insaturados por condensación de ácidos dicarboxílicos alfa,beta-insaturados con alcoholes polivalentes es conocida. Tales poliésteres insaturados pueden ser endurecidos juntamente con vinilcompuestos, como estireno en polimerizados mixtos exentos de pegajosidad sólo si se opere con exclusión de aire. En virtud de ello se dificulta mucho particularmente la elaboración de películas de laca delgadas.

En la memoria alemana expuesta a inspección DAS 1 028 336 están descritos, además, poliésteres a base de ácidos dicarbo-

253020

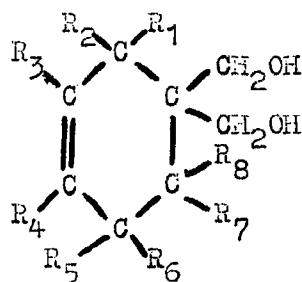


5. xílicos alfa,beta-insaturados y alcohol endometilentetrahidroftálico (= 1,6-bis- $\overline{\text{oximetil}}$ -2,5-endometilen-ciclonexeno-3) que dan, después de la polimerización mixta con compuestos polimerizables como estireno, superficies con libre acceso de aire completamente duras y exentas de pegajosidad.
10. Los ensayos llevados a cabo han demostrado que los poliésteres a base de ácidos dicarboxílicos alfa,beta-insaturados y el 1,1-bis- $\overline{\text{oximetil}}$ -2,5-endometilen-ciclonexeno-3 que es isómero con el alcohol endometilentetrahidroftálico no presentan ningunas propiedades secadoras al aire en absoluto; de modo del todo análogo también se comportan los poliésteres de ácidos dicarboxílicos alfa,beta-insaturados y el 1,1-bis- $\overline{\text{oximetil}}$ -6-metil-2,5-endometilen-ciclonexeno-3. El técnico
15. tuvo que concluir del comportamiento de estos poliésteres que la posición de ambos grupos oximetilo en la posición 1,1 del anillo de ciclonexeno conduce a propiedades no secadoras al aire.
20. Ahora bien, se ha encontrado en extremo sorprendentemente que los poliésteres de ácidos dicarboxílicos y 1,1-bis- $\overline{\text{oximetil}}$ -ciclonexeno y sus homólogos con excepción de los derivados substituídos en posición 2,5 por un puente de metileno, presentan otra vez propiedades secadoras al aire.
25. Puesto que particularmente el 1,1-bis- $\overline{\text{oximetil}}$ -ciclonexeno-3, o bien su 6-metil-derivado son accesibles mediante acumulación según Diels-Alder de butadieno a acroleína, o bien crotonaldehído y subsiguiente transposición con formaldehído en un procedimiento esencialmente más económico y además en rendimiento mucho más bueno que el alcohol endometilentetrahidroftálico, la explotación de la nueva clase de poliésteres
30. secadores al aire que se derivan del 1,1-bis- $\overline{\text{oximetil}}$ -ciclohe-



xeno, o bien de sus homólogos, significa un enriquecimiento valioso de la técnica.

Por lo tanto constituyen objeto de la presente invención nuevos poliésteres insaturados a base de ácidos di- o policarboxílicos y dialcoholes insaturados de fórmula general



(I)

en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> simbolizan átomos de hidrógeno o sustituyentes monovalentes, como átomos de halógeno, grupos alcoxi o radicales hidrocarburo alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos. En los nuevos poliésteres pueden estar incorporados por condensación, eventualmente, aún otros di- o polialcoholes.

Los nuevos poliésteres insaturados son obtenidos, condensando ácidos di- o policarboxílicos, o bien derivados funcionales de los mismos con dialcoholes insaturados de fórmula (I) y, eventualmente, además con otros di- o polioles.

Como ácidos di- o policarboxílicos de los que se derivan los poliésteres según el invento, entran en consideración ácidos di- o policarboxílicos saturados e insaturados. Como ácidos di- o bien policarboxílicos saturados, alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos se indica a título de ejemplo: ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutérico, ácido adipico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido hexahidroftálico, ácido tri-carbelílico; además

208020



5. ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 2,6-naftalin-dicarboxílico, ácido difenil-o,o'-dicarboxílico, éster etilenglicol-bis-(p-carboxifenílico), ácido piromelítico y otros. Como ácidos di- o bien policarboxílicos insaturados se indica: ácido maleico, ácido fumérico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido tetrahidroftélico, ácido acenítico. Como derivados funcionales de estos ácidos entran en cuenta los correspondientes halogenuros de ácido, ésteres de ácido y, particularmente, anhídridos de ácido.

10.

Como dialcoholes insaturados de fórmula (I) se indica: 1,1-bis-[oximetil]-ciclohexeno-3, 1,1-bis-[oximetil]-6-metil-ciclohexeno-3 y 1,1-bis-[oximetil]-2,4,6-trimetil-ciclohexeno-3 y 1,1-bis-[oximetil]-4-cloro-ciclohexeno-3. Como dioles o polioles que eventualmente pueden ser incorporados mediante condensación, junto con los dialcoholes de fórmula (I), se indica: etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol-1,2, propilenglicol-1,3, butandiol-1,4, 2-metilpentandiol-2,4, pentandiol-1,5, hexandiol-1,6, glicerina, diglicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, butantriol-(1,2,4), hexantriol, pentaeritrita.

15.

20.

La preparación de los poliésteres según la invención tiene lugar de modo conocido mediante calentamiento de los componentes de partida, eventualmente en presencia de catalizadores de esterificación, como el ácido p-toluensulfónico, a cuyo efecto convenientemente es separada continuamente el agua reaccional que se origina en la condensación con ayuda de una corriente de gas inerte, o de un disolvente auxiliar que con agua forma un azeótropo, como el benceno, tolueno, clorobenceno, etc.

25.

30.

Los poliésteres según la invención presentan en pre-



29

253020

- sancia de compuestos de cobalto, como el naftenato de Co, o el Co-2-hexenato de etilo, a temperatura ambiente en presencia de oxígeno un intenso poder reaccional y dan por ejemplo revestimientos que se secan al aire que resultan ya al cabo de pocas horas secos como el polvo y resistentes a la presión, así como a más tardar después de unos cuantos días a prueba de rayado, siendo ampliamente insolubles en disolventes y agua. mediante calentamiento se puede acelerar el proceso de secado. Además, se puede utilizar otros secantes metálicos también, como por ejemplo secantes de hierro o de níquel, si bien los citados en último lugar requieren tiempos de secado más largos.
- 5.
- 10.

Por lo tanto, son objeto de la invención asimismo masas que se secan oxidativamente que contienen los poliésteres según el invento, y además secantes metálicos.

15.

Revestimientos, películas y productos similares obtenidos mediante secado al aire de poliésteres solamente insaturados, mezclados con secante de Co, por regla general son inodoros, claros como el agua, insolubles en muchos disolventes orgánicos e hidrorresistentes.

20.

A los poliésteres insaturados también se puede adicionar compuestos derivados de aceites que secan al aire los que de por sí ya reaccionan con los secantes y que por consiguiente tienen propiedades de secado al aire como por ejemplo el aceite de linaza, las alquidorresinas, o aceites estirenizados.

25.

Propiedades particularmente valiosas presentan las masas secantes oxidativamente que contienen, además de los ésteres insaturados según la invención aún otros compuestos polimerizables con peróxidos, como por ejemplo éster vinílico,

30.

253020

250



éster acrílico o bien metacrílico, acrilonitrilo u otros poliésteres insaturados, o particularmente estireno. Tales masas que contienen aparte de un secante metálico además un catalizador de polimerización, como peróxido de benzoilo, peróxido de di-butilo terciario, peróxido de laurilo, hidropéroxido de hidroxiciclohexilo, o particularmente peróxido de metiletilcetone, se prestan eminentemente como resinas de colada, resinas de laminación, masas de emplaster y materias básicas de laca. Los cuerpos de colada, recubiertos, etc. secan, incluso en las superficies expuestas al aire de modo totalmente exento de pegajosidad.

La cantidad del poliéster insaturado a adicionar a tales masas depende de las propiedades de las demás sustancias y de las exigencias que han de satisfacer las masas, pudiendo ser variada dentro de amplios límites. Tales mezclas desde luego pueden contener también disolventes y/o adiciones de efecto modificador, como emolientes, plastificadores, cargas orgánicas o inorgánicas, o pigmentos.

Con las lacas que contienen los poliésteres insaturados según la invención (eventualmente en mezcla con otros poliésteres insaturados) en combinación con compuestos polimerizables, como estireno, el tiempo de secado como polvo de las películas de laca obtenidas puede ser acortado de modo conocido mediante adición de sustancias ceras, como parafina. Si se utiliza como materia ceras sales de ácidos grasos superiores y metales secantes como por ejemplo palmitato, estearato o montanato de Co, Mg, Ca, Pb, Fe, Ni, Zn, o Al, entonces los mismos surten simultáneamente efecto de secante y de medio para intensificar la aptitud pulidora.

Por la edición de inhibidores, como azul de metileno,



hidroquinona, estecsol de butilo terciario y, particularmente, de cantidades pequeñísimas de sales de cobre, además puede ser aumentada la estabilidad de almacenamiento en caliente de las masas no catalizadas que contienen un poliéster según la invención, así como la duración de uso de las respectivas masas catalizadas.

Por tratamiento de los nuevos poliésteres con medios epoxidantes, como el ácido peracético o el ácido perbenzoico, pueden ser fácilmente epoxidados los enlaces dobles en los anillos de ciclohexeno. Así se obtiene poliésteres que contienen grupos de epóxido con igualmente muy valiosas propiedades que por adición de agentes de endurecimiento usuales para las epoxirresinas, como aminas y particularmente anhídridos carboxílicos pueden ser interenlezados o bien endurecidos, pudiendo servir para la preparación de resinas de colada y laminación, lacas y aglutinantes. En tanto que los poliésteres respectivos se deriven de ácidos di- o policarboxílicos insaturados, quedan conservados esencialmente en la epoxidación los enlaces dobles etilénicos polimerizables del componente carboxílico, de manera que los ésteres epoxidados quedan capacitados, además, para la copolimerización con compuestos monómeros, como particularmente estireno.

Los ejemplos siguientes dilucidarán la invención más detenidamente sin limitar su alcance. En tanto que no se observe otra cosa, las partes significan partes en peso y los porcentajes tantos por ciento en peso; las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

E J E M P L O 1.

28,4 partes de 1,1-bis-[oximetil]-ciclohexeno-3 y 29,2 partes de ácido sédipico son condensadas en 250 partes de to-

253000

29



5. lueno con 0,5 partes de ácido p-toluensulfónico en la corriente de nitrógeno en un equipo de aparatos de destilación de circulación a una temperatura de baño de 140°. Al cabo de 18 horas han quedado segregadas 5,5 partes de agua. Después de la adición ulterior de 0,25 partes de ácido p-toluensulfónico es condensado otra vez durante 6 horas. El poliéster formado es precipitado mediante vertido en metanol y secado al vacío. El producto presenta en cloroformo a 20° una viscosidad relativa de  $\frac{\eta_{\text{espec.}}}{c} = 1,52 \cdot 10^{-2}$ .

10. EJEMPLO 2.

85,2 partes de 1,1-bis-[oximetil]-ciclohexeno-3, 43,8 partes de ácido adípico y 29,3 partes de anhídrido maleico son condensadas como se describe en el ejemplo 1. La solución es filtrada y evaporada parcialmente al vacío. El poliéster formado es precipitado por vertido en metanol y liberado al vacío del disolvente restante.

15. EJEMPLO 3.

31,2 partes de 1,1-bis-[oximetil]-6-metil-ciclohexeno-3 y 29,2 partes de ácido adípico son condensadas con 0,5 partes de ácido p-toluensulfónico en 250 partes en volumen de tolueno según el ejemplo 1. La solución es concentrada por evaporación a la mitad de su volumen. El poliéster formado es precipitado por vertido en metanol, y liberado al vacío del disolvente restante. El producto obtenido presenta a 20° en cloroformo una viscosidad relativa:  $\frac{\eta_{\text{espec.}}}{c} = 1,29 \cdot 10^{-2}$ .

20. EJEMPLO 4.

30. Una mezcla de 568 partes de 1,1-bis-[oximetil]-ciclohexeno-3, 196 partes de anhídrido maleico y 292 partes de ácido adípico son fundidas en la corriente de nitrógeno. Después de adición de 5 partes de ácido p-toluensulfónico es condensada

7- 258020

29



do a una temperatura de baño de 132° al vacío de 20 mm de Hg durante 20 horas, separándose por destilación el agua formada. El condensado obtenido es diáfano como el agua, claro y duro.

5. EJEMPLO 5.

624 partes de 1,1-bis-[oximetil]-6-metil-ciclohexeno-3, 196 partes de anhídrido maleico, 207 partes de anhídrido ftálico y 37,5 partes de ácido adípico son fundidas en la corriente de nitrógeno y entonces condensadas en presencia de 5 g de ácido p-toluensulfónico a 148° de temperatura de baño y un vacío de 20 mm de Hg. durante 16 horas bajo agitación. Se obtiene una resina dura, ligeramente amarillenta, clara.

10.

EJEMPLO 6.

49 partes de ácido maleico, 148 partes de anhídrido ftálico, 73 partes de ácido adípico, 31 partes de glicol, 106 partes de dietilenglicol y 71 partes de 1,1-bis-[oximetil]-ciclohexeno-3 son fundidas en la corriente de nitrógeno. En el transcurso de 12 horas es calentada la mezcla a 240°. Entonces se continúa condensando aún durante dos horas a 20 mm de Hg y 240°, a cuyo efecto se separan por destilación en total 39 partes de agua. El poliéster formado es claro y líquido.

15.

20.

EJEMPLO 7.

151 partes de ácido fumárico, 252 partes de anhídrido ftálico, 124 partes de etilenglicol, 142 partes de 1,1-bis-[oximetil]-ciclohexeno-3 y 0,5 partes de hidroquinona son fundidas en la corriente de nitrógeno a 140° de temperatura de baño (durante aproximadamente 1/2 hora). Seguidamente la temperatura de baño es aumentada dentro de 2 horas a 220°. Al cabo de ulteriores 1 1/2 horas a 220° se hace subir la tempera-

25.

30.

253020



5. tura de baño a  $240^{\circ}$ , manteniendo durante 4 horas a  $240^{\circ}$ . Entonces se deja enfriar a  $200^{\circ}$ , aplicando durante 1 1/2 horas a  $200^{\circ}$  de temperatura de baño un vacío de 25 mm de Hg. Después de este tiempo el poliéster ligeramente amarillo claro presenta una cifra de acidez de 22 y se solidifica al enfriarse.

EJEMPLO 8.

10. 151 partes de ácido fumárico, 252 partes de anhídrido ftálico, 124 partes de etilenglicol, 156 partes de 6-metil-1,1-bis-oximetil-ciclohexeno-3 y 0,5 partes de hidroquinona son condensadas de modo análogo como en el ejemplo 7. El poliéster amarillo claro se solidifica al enfriar, presentando una cifra de acidez de 30.

EJEMPLO 9.

15. 116 partes de ácido fumárico, 196 partes de anhídrido ftálico, 155 partes de etilenglicol, 71 partes de 1,1-dimetilol-ciclohexeno-3 y 0,36 partes de hidroquinona son fundidas en la corriente de nitrógeno a  $140^{\circ}$  de temperatura de baño (durante aproximadamente 1/2 hora). Entonces se hace subir la temperatura de baño bajo agitación dentro de 2 horas a  $220^{\circ}$ .
20. Después de ulteriores 1 1/2 horas la temperatura de baño es aumentada a  $240^{\circ}$ , manteniendo esta temperatura durante 4 1/2 horas. Entonces se deja enfriar a  $200^{\circ}$ , aplicando durante 1 1/2 horas a  $200^{\circ}$  de temperatura de baño un vacío de 25 mm de Hg. Después de este tiempo el poliéster débilmente amarillento (a)
25. ha alcanzado una cifra de acidez de 31 y una viscosidad específica de  $0,78 \cdot 10^{-2}$  (medida en cloroformo) y se solidifica al enfriar.

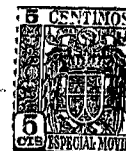
30. Para comparación se prepara 2 poliésteres (b) y (c) de modo que (b) 1,3 moles de ácido maleico; 1,7 moles de ácido ftálico; 2,3 moles de etilenglicol y 1 mol de 6-metil-1,1-



11-250020

290

- bis-oximetil7-2,5-endometilén-ciclonexeno-3, además (c).  
1,3 moles de ácido maleico; 1,7 moles de ácido ftálico; 2,3 moles de etilenglicol y 1 mol de bis-oximetil7-2,5-endometilén-ciclonexeno-3 son condensados en la masa fundida de modo análogo como con la preparación del poliéster (a), y terminados de elaborar.
5. 70 partes de estos poliésteres (a), (b) y (c), disueltas en 30 partes de estireno son mezcladas con 0,5 partes de una solución de octoato de cobalto en bencina para laca (12% de Co metálico) y 1 parte de peróxido de metiletilcetona (solución al 40% en ftalato de dimetilo) y endurecidas durante una hora en un molde de vidrio abierto a) a temperatura ambiente y b) en la estufa secadora a 80°. Con el poliéster (a) son obtenidas en ambos casos piezas de colada duras, claras, con superficies exentas de pegajosidad. Con los poliésteres (b) y (c) en cambio se obtiene en ambos casos piezas de colada con superficies que bajo las mismas condiciones de endurecimiento aún son pegajosas al cabo de una hora.
10. E J E M P L O 10.
15. 116 partes de ácido fumárico, 296 partes de anhídrido ftálico, 168 partes de etilenglicol, 42,6 partes de 1,1-dimetilol-ciclonexeno-3 y 0,35 partes de hidroquinona son condensadas de modo análogo como está descrito en el ejemplo 9. Al cabo de 10 horas el poliéster ha alcanzado una cifra de acidez de 38 y una viscosidad específica de  $0,67 \cdot 10^{-2}$  (medida en cloroformo) y solidifica al enfriar en una resina sólida, ligeramente amarillenta.
20. Bajo condiciones de endurecimiento idénticas como está descrito en el ejemplo 9, son obtenidas piezas de colada duras, claras, con superficies exentas de pegajosidad.
25. 30.



EJEMPLO 11.

Los poliésteres descritos en los ejemplos 1, 2 y 3, además para comparación, dos conocidos poliésteres A y B, así como un poliéster a base de ácido adípico y 1,1-bis-(oximetil)-2,5-ndometilen-ciclohexeno-3 (poliéster C), cuya preparación es descrita más adelante, son elaborados del modo siguiente en soluciones de laca:

Una parte del poliéster y 0,1 parte de una solución de octoato de cobalto en cloroformo (que contiene 1% de Co metálico) son diluidas con cloroformo a 10 partes en volumen.

Un ml de esta solución resinosa es distribuido uniformemente sobre una placa de vidrio de 9 x 12 cm. Después de la evaporación del disolvente al vacío la película de laca de aproximadamente 10 micras de grosor es dejada reposar al aire a temperatura ambiente. Al efecto se puede observar el siguiente porcentaje de aumento en peso a consecuencia de la absorción de oxígeno:

Poli- éster	Aumento de peso en % después de				Observaciones sobre la pelí- cula formada
	1 hora	2 horas	4 horas	8 horas	
A	-	-	-	-	Ningún aumento de peso, ningún secado; superficie queda pegajosa al cabo de 3 horas seco como polvo.
B	-	-	-	-	
C	-	-	-	-	
Ejemplo 1	2,0	3,1	3,5	3,8 5,5 (67 horas) 7,1 (150 horas)	
Ejemplo 2	1,2	1,5	1,6	2,3 4,1 (45 horas)	
Ejemplo 3	1,1	2,4	2,8	3,7 6,9 (69 horas)	

Los poliésteres A, B y C son elaborados del modo siguiente:

20. POLIESTER A: 58 partes de 1,3-propandiol y 73 partes de ácido adípico son fundidas en la corriente de nitrógeno y calen-

13-25-020

28-1



- tadas durante 20 minutos al vacío de 22 mm de Hg a 140°. Después de la edición de 450 partes en volumen de tolueno es hervida la mezcla en un conjunto de aparatos de destilación de circulación hasta que el tolueno condensado vaya saliendo claramente. Entonces se añade 0,5 partes de ácido p-toluensulfónico y se condensa bajo corriente de nitrógeno aún durante unas 20 horas ulteriores a una temperatura de baño de 140°. El agua reaccional formada es separada. El poliéster es precipitado con éter de petróleo y liberado al vacío del disolvente restante.
- 5.
- 10.

POLIESTER B: Una mezcla de 38 partes de 1,3-propandiol, 24,5 partes de anhídrido maleico y 36,5 partes de ácido adípico es condensada de modo análogo al descrito en la preparación del poliéster A. Después del enfriamiento se forman dos fases. La capa inferior es separada y de ella es precipitado mediante éter de petróleo el poliéster.

15.

POLIESTER C: Una mezcla de 1 mol de ácido adípico y 1 mol de 1,1-bis-(oximetil)-2,5-endometilen-ciclonexeno-3 es condensada como se ha descrito en la preparación del poliéster A y terminada de elaborar.

20.

E J E M P L O 12.

- Una mezcla de laca que contiene 40,9 partes de estireno, 52,8 partes de la resina de poliéster preparada según el ejemplo 2, 3,5 partes de solución de octoato de cobalto en cloroformo (conteniendo 1,5 de Co metálico) y 2,8 partes de hidropéroxido de butilo terciario (al 75%) comercial es aplicada en una capa del espesor de 50 micras a una placa de vidrio. Al reposar al aire a temperatura ambiente es observada la siguiente disminución de peso en tantos por ciento:
- 25.



252020

<u>Tiempo</u>	<u>0 min.</u>	<u>15 min.</u>	<u>30 min.</u>	<u>1 hora</u>	<u>2 horas</u>	<u>4 horas</u>	<u>6 horas</u>	<u>24 horas</u>
Peso de la capa de laca en de la solución de laca aplicada	100	92,5	89,3	84,6	77,0	67,7	66,8	66,9

Por consiguiente han sido incorporadas por polimerización aproximadamente 10 partes de estireno. La capa de laca en el caso de 2 horas se seca como polvo, después de 2 días resulta casi tan dura como una uña, quedando brillante, incluso al tratarla con acetona.

5.

EJEMPLO 13.

70 partes de la resina de poliéster preparada según el ejemplo 6 son mezcladas con 30 partes de estireno, y endurecidas después de la adición de 1 parte de solución de octoato de cobalto en cloroformo (1 de cobalto metálico) y 1 parte de una solución al 40% de peróxido de metil-etil-cetona en ftalato de dimetilo durante 1 hora en un molde de vidrio abierto a 80°. El cuerpo flexible que se origina presenta superficies del todo exentas de pegajosidad.

10.

15.

EJEMPLO 14.

Una mezcla de 60 partes de la resina de poliéster preparada según el ejemplo 5 y 40 partes de estireno estabilizado es endurecida con 1 parte de una solución al 50% pastosa de peróxido de benzóilo en ftalato de dimetilo a 80° durante 24 horas en un molde de aluminio abierto. Se obtiene un cuerpo duro, enteramente exento de pegajosidad.

20.

EJEMPLO 15.

Una mezcla de 50 partes de la resina de poliéster preparada según el ejemplo 4 y 40 partes de estireno estabiliza-

253020

29



do son endurecidas con 1 parte de la pasta de peróxido de benzoílo describe en el ejemplo 14 a 80° durante 24 horas. Se obtiene un cuerpo flexible totalmente exento de pegajosidad.

E J E M P L O 16.

- 5. A base de 100 partes del poliéster preparado según el ejemplo 7, 36,5 partes de estireno, 1 parte de acetobutirato de celulosa (solución al 20% en acetato de butilo), 7,5 partes de solución de octoato de Co en acetato de butilo (2% de Co metálico) y 5 partes de peróxido de metiletilcetona
- 10. (solución al 40% en ftalato de dimetilo) es preparada una solución de laca y untada sobre placas de vidrio y sobre tablillas de maderas. La película de laca a 20° y 65% de humedad relativa queda seca como polvo al cabo de 45 minutos y presenta una superficie uniforme altamente brillante; al cabo de 24 horas resulta alisable y bien pulible.

E J E M P L O 17.

- 20. A base de 100 partes del poliéster preparado según el ejemplo 8, 36,5 partes de estireno, 1 parte de acetobutirato de celulosa (solución al 20% en acetato de butilo), 7,5 partes de solución de octoato de cobalto en acetato de butilo (2% de Co metálico) y 5 partes de peróxido de metiletilcetona (solución al 40% en ftalato de dimetilo) es preparada una solución de laca y embadurnada sobre placas de vidrio y tablillas de maderas. La película de laca a 20° y
- 25. 65% de humedad relativa al cabo de 50 minutos es seca como polvo y presenta una superficie uniforme altamente brillante; después de 24 horas queda alisable y bien pulible.

E J E M P L O 18.

- 30. A base de 60 partes del poliéster preparado según el ejemplo 9, 40 partes de estireno, 1 parte de peróxido de me-



253020

tiletacetona (solución al 40% en ftalato de dimetilo) y 0,2 partes de solución de octoato de Co en bencina para laca (3,3% de Co metálico) son colados cuerpos y endurecidos durante 7 días a 20°. Las piezas de coleda endurecidas presentan superficies duras exentas de pegajosidad y las siguientes propiedades mecánicas:

- 5. Resistencia a la flexión, en seco 9,1 kg/mm<sup>2</sup>
- resistencia a la flexión al cabo de 10 días de almacenamiento en agua fría a 20° 9,1 kg/mm<sup>2</sup>
- resistencia a la flexión por impacto 7,8 cmkg/cm<sup>2</sup>
- 10. módulo de elasticidad 380 kg/mm<sup>2</sup>
- resistencia a la compresión 12,1 kg/mm<sup>2</sup>
- valor de Martens 38°
- absorción de agua fría al cabo de 10 días, 20° 0,34%
- pérdida de peso después de 10 días a 100° 0,22%

15. A. J. M. P. L. O. 19.

A base de 30 partes del poliéster preparado según el ejemplo 9, 40 partes de estireno y 1 parte de peróxido de metiletacetona (solución al 40% en ftalato de dimetilo) son colados cuerpos y endurecidos durante dos horas a 100°. Las piezas de coleda endurecidas presentan superficies duras exentas de pegajosidad y las propiedades mecánicas siguientes:

- 20. Resistencia a la flexión, en seco 10,3 kg/mm<sup>2</sup>
- resistencia a la flexión al cabo de 10 días de almacenamiento en agua fría, 20° 7,8 kg/mm<sup>2</sup>
- 25. resistencia a la flexión por impacto 7,5 cmkg/cm<sup>2</sup>
- módulo de elasticidad 520 kg/mm<sup>2</sup>
- resistencia a la compresión 17,2 kg/mm<sup>2</sup>
- valor de Martens 58°
- absorción de agua fría al cabo de 10 días, 20° 0,30%
- 30. merma en peso después de 10 días, 100° 0,23%



2908

17

253020

EJEMPLO 20.

Se prepara una mezcla de 60 partes del poliéster preparado según el ejemplo 9, 40 partes de estireno, 1 parte de peróxido de metiletilcetona (solución al 40% en ftalato de dimetilo) y 0,2 partes de una solución de octoato de Co en bencina para laca (3,8% de Co metálico).

5.

Una parte de esta mezcla es embadurnada en una placa de acero cromado, cubierta de una capa de napa de fibras de vidrio, aplicando seguidamente capas alternantes de la mezcla resinosa y napas de fibra de vidrio hasta que se haya obtenido un cuerpo conjuntivo flojo a base de 4 capas de napas de vidrio. Entonces se cubre con una placa de acero cromado, siendo el conjunto endurecido durante 7 días a 20° bajo una carga de 0,5 kg/cm<sup>2</sup> en un laminado de fibras de vidrio. La placa laminada dura, exenta de pegajosidad, presenta las propiedades siguientes:

10.

15.

20.

25.

Resistencia a la flexión, en seco	23,8 kg/mm <sup>2</sup>
resistencia a la flexión después de 10 días de almacenamiento en agua fría	21,0 kg/mm <sup>2</sup>
resistencia a la flexión por impacto (martillo de 40 kg)	94 cmkg/cm <sup>2</sup>
módulo de elasticidad	1300 kg/mm <sup>2</sup>
valor de Martens	36°C
absorción de agua fría después de 10 días, 20°	0,55%
merme en peso después de 10 días, 100°	0,67%

EJEMPLO 21.

En una caja de moldeo de hierro, rectangular, caldeada, con superficies lisas son colocadas en seco 12 capas de tejido de fibra de vidrio e impregnadas con una mezcla resinosa a base de 60 partes del poliéster preparado según el ejemplo 9, 40 partes de estireno y 1 parte de peróxido de metil-

30.

= 18 =

253020

290



etilcetona (solución al 40% en ftalato de dimetilo). Después de cerrado el molde es endurecido durante dos horas bajo una compresión de 20 kg/cm<sup>2</sup> a 100° en un laminado de fibras de vidrio. La placa dura, laminada exenta de pegajosidad, presenta las siguientes propiedades mecánicas:

5.	Resistencia a la flexión, en seco	20,6 kg/mm <sup>2</sup>
	resistencia a la flexión después de 10 días de almacenamiento en agua fría, 20°	14,7 kg/mm <sup>2</sup>
	módulo de elasticidad	1965 kg/mm <sup>2</sup>
10.	valor de Martens	67°c
	absorción de agua fría después de 10 días, 20°	1,39%
	merma en peso después de 10 días, 100°	0,44%.

EJEMPLO 22.

15. 58 partes del poliéster preparado según el ejemplo 3 son disueltas en 350 partes en volumen de benceno. Después de la adición de 5 partes de acetato sódico anhídrido son añadidas a gotas dentro de 30 minutos a 30° bajo enfriamiento y buena agitación 50 partes de ácido peracético al 42%. Al cabo de ulteriores 75 minutos a 28 - 30° la fase inferior acuosa es separada y la solución es llevada a neutralidad con seis veces
20. 300 partes de agua. Entonces se adiciona 100 partes de etilbenceno y se concentra por evaporación a un vacío de 12 mm de Hg y una temperatura de baño de 40°. El poliéster remanente presenta un contenido epoxídico de 1,86 equivalentes epoxídicos por kg.
- 25.

Una mezcla de 5,0 partes del poliéster epoxidado, 1,2 partes de anhídrido ftálico y 0,1 parte de bis-( $\Delta^3$ -tetrahydrobencil)-amina se gelifica al cabo de 25 minutos a 150°.

30. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en de-

253020

290



talle de la indicada a título de ejemplo, a los cuales alcan-  
zaré igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, rea-  
lizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar  
todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindica-  
ciones.

5.

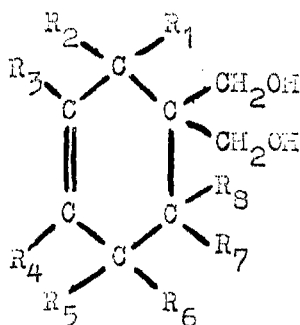
= . =

N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas  
las siguientes reivindicaciones con prioridades suizas núms.  
65 589 del 30 de Octubre de 1958 y 73 332 del 17 de Septiem-  
bre de 1959, existiendo en ambas unidad de invención:

10.

1. Procedimiento para la preparación de nuevos  
poliésteres insaturados, caracterizado porque se condensa  
ácidos di- o policarboxílicos o bien sus derivados funcionales  
con diálcoholes insaturados de fórmula general:



en la que simbolizan

15.

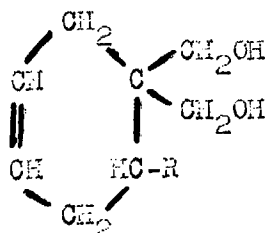
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> átomos de hidrógeno o subs-  
tituyentes monovalentes, como átomos de halógeno, grupos al-  
coxi o radicales hidrocarburo alifáticos, cicloalifáticos,  
aralifáticos, o aromáticos, y eventualmente, además con otros



20000

di- o polioles.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza dialcoholes de fórmula



en la que R significa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo inferior.

5.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza como dialcohol insaturado 1,1-bis-[oximetil]-ciclohexeno-3, o 1,1-bis-[oximetil]-6-metil-ciclohexeno-3.

10.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza un ácido dicarboxílico saturado, como el ácido adípico, o ácido ftálico, o bien sus anhídridos.

15.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza un ácido dicarboxílico insaturado, como el ácido maleico y ácido fumárico, o bien sus anhídridos.

20.

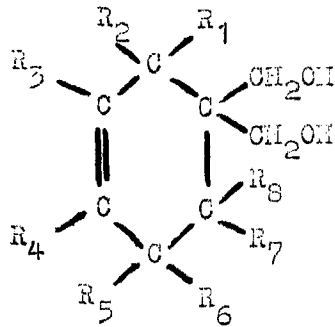
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se utiliza como diol, e incorporar adicionalmente por condensación, un glicol, como etilenglicol.

7. Procedimiento según viene reivindicándose en el que los poliésteres insaturados a base de ácidos di- o policarboxílicos y de dialcoholes insaturados son de fórmula ge-



215 253020 290

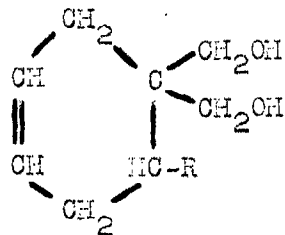
neral



5. en la que simbolizan R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> átomos de hidrógeno o sustituyentes monovalentes, como átomos de hidrógeno, grupos alcoxi o radicales hidrocarburo alifáticos, cicloalifáticos, aroalifáticos, o aromáticos, a cuyo efecto tales poliésteres pueden contener incorporados por condensación aún otros di- o polioles.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizados porque los poliésteres se derivan de dialcoholes insaturados de fórmula

10.



en la que R significa un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo inferior.

9. Procedimiento según las reivindicaciones 7 a 8, caracterizados porque los poliésteres se derivan de 1,1-bis-oximetil-ciclohexeno-3 o 1,1-bis-oximetil-6-metil-ciclohexeno-3, como dialcohol insaturado.

15.

10. Procedimiento según las reivindicaciones 7 a 9 caracterizado porque los poliésteres se derivan de un ácido

253020

290



dicarboxílico saturado, como el ácido adípico o ácido ftálico.

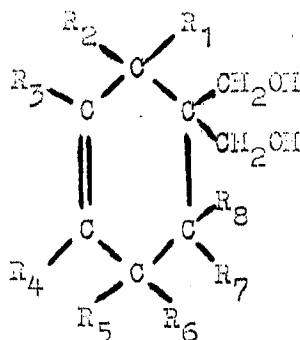
11. Procedimiento según las reivindicaciones 7 e 9, caracterizados porque los poliésteres se derivan de un ácido dicarboxílico insaturado, como el ácido maleico o ácido fumárico.

5.

12. Procedimiento según las reivindicaciones 7 e 11, caracterizados porque los poliésteres se derivan adicionalmente aún de un glicol, como etilenglicol.

10.

13. Procedimiento según viene reivindicándose en el cual poliésteres insaturados y secantes metálicos constituyendo un contenido de masas que reaccionan de modo oxidativo siendo sus poliésteres insaturados a base de ácidos di- o policarboxílicos y de dialcoholes insaturados de fórmula general



15.

en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> simbolizan átomos de hidrógeno o substituyentes monovalentes, como átomos de halógeno, grupos alcoxi, o radicales hidrocarburo alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, a cuyo efecto tales poliésteres pueden contener aún incorporados mediante condensación otros ulteriores di- o polioles.

20.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque las masas, contienen como secantes metálicos tales de metales del grupo de hierro del sistema periódico, particularmente un secante de cobalto.

253020

290



13. Procedimiento según las reivindicaciones 13 y 14 caracterizado porque las masas contienen además un compuesto monómero, polimerizable, como particularmente estireno.

5. 16. Procedimiento según las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado porque las masas contienen además un peróxido.

17. Procedimiento para la preparación de nuevos poliésteres insaturados.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintitrés hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 29 de Octubre de 1959.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. s.

ALRE ISERN CIBALAN

tr:jpt

R/rm.