

412450

28 MAR 1962



La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de resinas de poliésteres insaturados de secado al aire, que contienen éteralcoholes β, γ -insaturados.

5 Se sabe preparar resinas de poliésteres insaturados, que en mezcla con compuestos monómeros polimerizables insaturados se endurecen, incluso en presencia del oxígeno del aire, para dar materiales exentos de pegajosidad, empleando poliésteres insaturados que se han preparado a partir de anhídrido de ácido tetrahidroftálico, 10 anhídrido de ácido maleico y éterglicoles, como por ejemplo dietilenglicol. (American Paint Journal, semanario nacional independiente publicado por American Paint Journal Co., St. Louis, reproducido del número de 15 de Enero de 1.962).

15 Sin embargo, con estas resinas de poliésteres insaturados el efecto inhibitor del oxígeno del aire se suprime sólo a temperaturas elevadas de endurecimiento, superiores a unos 100°C (Consúltase DAS 1 024 654, columna 1, líneas 39 a 49).

20 Para obtener películas totalmente endurecidas, con una superficie exenta de pegajosidad, a temperaturas inferiores, y especialmente a temperatura ambiente, se sabe (Memoria de la Patente USA 2 852 487 y DAS 1 024 654) 25 que es necesario el empleo simultáneo de éteralcoholes

412450



β, γ -insaturados para la preparación de las resinas de poliésteres insaturados, si bien debe prescindirse de cualquier tratamiento posterior del barnizado.

5

Tales resinas de poliésteres insaturados con propiedades de secado al aire han adquirido gran importancia para el mejoramiento de superficies, en especial en la industria de los muebles, haciendo en ellas el monómero polimerizable además las veces de disolvente.

10

Como se deduce de la DOS 1 494 437, en el caso de los éteralcoholes β, γ -insaturados que se emplean en ella existe el peligro de la impurificación por peróxidos, que se forman con relativa facilidad con el acceso del aire al éteralcohol β, γ -insaturado. De ello resulta el riesgo de una gelificación prematura ya en la preparación de las correspondientes resinas de poliésteres insaturados durante la policondensación. La eliminación de estos peróxidos de los éteralcoholes β, γ -insaturados se realiza comúnmente por un calentamiento durante una a dos horas a 150-160°C bajo un gas inerte de protección (consúltese la DOS 1 494 437, página 7, párrafo 1).

15

20

25

Para conseguir una resistencia suficiente al rayado de los barnizados a base de resinas de poliésteres insaturados que contienen grupos aliléter se em-

21.3.73



412450

plea en la policondensación preferentemente ácido fumá-
rico como ácido dicarboxílico α, β -insaturado. Sin embar-
go, con el empleo de ácido fumárico se obtienen por lo
general resinas con una coloración propia desfavorable.
5 Con los procedimientos de preparación conocidos hasta
ahora, una sustitución del ácido fumárico por anhídrido
de ácido maleico da lugar ciertamente a una coloración
propia más clara de las resinas de poliésteres insatura-
dos, pero al mismo tiempo a un empeoramiento indeseable de
10 la resistencia al rayado de las películas de barnices to-
talmente polimerizados preparadas a partir de ellas.

No han faltado propuestas de elevar en los
sentidos deseados las propiedades de las resinas de po-
liésteres insaturados por isomerización del ácido maleico
15 para formar ácido fumárico (consúltese H. Janssen, "La
isomerización de los poliésteres lineales de ácido ma-
leico", comunicación presentada al 3^{er} Simposio de Quí-
mica Macromolecular organizado por la Asociación de Quí-
micos Suiza en la Escuela Técnica Superior Confederada
20 de Zúrich, en 16/17 Octubre 1964, publicada en Chimia,
19, 1965, Abril, páginas 154-158, y el resumen biblio-
gráfico allí citado).

Por ejemplo, según los datos de la DAS
25 1 113 087 en la preparación de resinas de poliésteres
insaturados exentas de grupos aliléter se logra una iso-



412450

merización del ácido maleico a ácido fumárico por adición de 0,01 a 0,5% de yodo a la mezcla de reacción, antes del comienzo de la polimerización o mucho más ventajosamente de un modo continuo durante la reacción de condensación.

5

La misión de la presente invención es mejorar, en relación con la situación actual de la técnica, los procedimientos conocidos hasta ahora de preparación de resinas de poliésteres insaturados con propiedades de secado al aire, a base de éteralcoholes β, γ -insaturados, en conjunto en los siguientes sentidos, a saber:

10

1. Hacer innecesario un largo tratamiento térmico previo, por separado de los éteralcoholes β, γ -insaturados para la eliminación de las impurezas de peróxido.

15

2. Reducir el riesgo de una gelificación prematura en la preparación de resinas de poliésteres insaturados, antes y durante la reacción de policondensación, incluso con el empleo de éteralcoholes β, γ -insaturados que contienen peróxidos.

20

3. Conseguir una coloración propia clara de las resinas de poliésteres insaturados por empleo de ácido maleico, anhídrido de ácido maleico o ésteres del ácido maleico, sin empeorar la resistencia al rayado de las películas de barniz totalmente endurecidas.

25

4. Realizar una isomerización de los componentes de áci-



1973

412450

dos dicarboxílicos α, β -insaturados a la forma trans, al principio y durante la policondensación para la preparación de resinas de poliésteres no saturados.

5 De un modo sorprendente estas misiones se solucionaron al mismo tiempo por el empleo conjunto de pequeñas cantidades de yoduros en la reacción de policondensación. La adopción de esta medida no produce, asimismo de forma sorprendente, ninguna perturbación de la reacción de reticulación durante el endurecimiento
10 total, ni ningún perjuicio a las propiedades de secado al aire de las resinas de poliésteres insaturados así obtenidas.

Sorprende además que con la forma de ejecución preferida del procedimiento de esta invención se
15 obtienen soluciones de las resinas en estireno exentas de enturbiamiento.

El objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de resinas de poliésteres insaturados de secado al aire por policondensación de ácido maleico y/o sus derivados con alcoholes divalentes o polivalentes, eventualmente en mezcla con ácidos policarboxílicos no polimerizables y/o ácidos monocarboxílicos y/o monoalcoholes, y con ésteralcoholes β, γ -insaturados, caracterizado porque la policondensación se lleva a ca-
20 bo en presencia de yoduros.
25

412450



Como ácido maleico o sus derivados son utilizables por ejemplo: ácido maleico, anhídrido de ácido maleico así como ácidos halogenados, tales como por ejemplo ácido cloromaleico. Sin embargo, se pueden también emplear conjuntamente semiésteres del ácido maleico, por ejemplo los del metanol, del etanol, del propanol o del butanol. Se prefiere el empleo de anhídrido de ácido maleico.

Los ácidos dicarboxílicos α, β -insaturados (ácido maleico o sus derivados) se emplean en cantidades desde 100% en moles hasta 30% en moles aproximadamente, de preferencia hasta 50% en moles, calculado sobre la suma de los ácidos carboxílicos utilizados.

Como ácidos policarboxílicos no polimerizables, eventualmente empleados conjuntamente en la mezcla, son adecuados por ejemplo los ácidos ortoftálico, isoftálico y tereftálico, los ácidos tetrahidroftálico y hexahidroftálico, el ácido tetracloroftálico, el ácido hexacloroendometilentetrahidroftálico, el ácido endometilentetrahidroftálico, los ácidos adípico y sebácico, así como los ácidos grasos dimerizados de aceite de linaza y de soja o sus anhídridos. Es igualmente posible la utilización conjunta de ácidos monocarboxílicos, tales como ácido benzoico, ácido para-ter-butyl-benzoico, ácidos resínicos así como ácidos resínicos parcialmente

28



412450

hidrogenados y/o ácidos grasos insaturados con un número de átomos de carbono desde 8 hasta 24, en especial los ácidos grasos de aceite de linaza (por ej. memorias de las Patentes alemanas 1 199 501 y 1 282 960).

5 Como alcoholes polivalentes se toman en consideración de preferencia alcoholes divalentes, por ejemplo etilenglicol, propandiol-1,2, butandiol-1,3, butandiol-1,4, dietilenglicol, dipropilenglicol y sus homólogos superiores hasta pesos moleculares de 300
10 aproximadamente, neopentilglicol, 2,2,4-trimetilpentandiol-1,3, pentilglicol, bisfenoles oxalcoholados, bisfenol hidrogenado y dimetilolciclohexano. No obstante, se pueden emplear también, conjuntamente en porciones, alcoholes trivalentes y polivalentes, tales como glicerina,
15 trimetilolpropano, trimetiloletano y pentaeritrita, así como monoalcoholes, como por ejemplo metanol, etanol, propanol y butanol.

 Para conseguir propiedades de secado al aire se emplean éteralcoholes β, γ -insaturados como sustitución de los alcoholes polivalentes, tal como se describe por ejemplo en la DAS 1 024 654 y en la Memoria de la Patente USA 2.852 487. Sean citados como ejemplo: los monoalil- y monometaliléteres del etilenglicol, del propanodiol-1,2, del butanodiol-1,3 y del butanodiol-1,4,
20 de la glicerina, del trimetilolpropano, del trimetilole-



412450

tano y de la pentaeritrita, así como los éteres dialílicos y los correspondientes éteres metálicos de la glicerina, del trimetiloletano, del trimetilolpropano y de la pentaeritrita. En el presente caso son especialmente útiles los éteralcoholes β, γ -insaturados que contienen por lo menos dos grupos éter β, γ -insaturados, tales como el trimetilolpropanodialiléter, el trimetiloletanodialiléter y el trialiléter de la pentaeritrita.

Estos éteralcoholes β, γ -insaturados forman compuestos que contienen peróxidos al ponerse en contacto con el aire o con gases que contengan oxígeno, durante su almacenamiento. En la práctica se ha demostrado que un contenido de peróxido de más de 0,02% en peso de oxígeno activo tiene que ser considerado como ya intolerable para una preparación sin perturbaciones de las correspondientes resinas de poliésteres insaturados. Por el contrario, con el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden emplear también directamente alcoholes β, γ -insaturados con contenidos de peróxido de hasta 0,05% en peso de oxígeno activo, sin tratamiento térmico previo para la eliminación de las impurezas de peróxido.

Los éteralcoholes β, γ -insaturados se emplean en cantidades tales que las resinas de poliésteres insaturados contienen en 100 g de resina aproximadamente de 0,1 a 0,5 átomos-gramo de oxígeno, y preferentemente



412450

de 0,2 a 0,4 átomos-gramo de oxígeno, en forma de los grupos aliléter.

Como compuestos vinílicos copolimerizables, que se incluyen aisladamente o en mezcla en cantidades desde 20 hasta 45% en peso, referido a la mezcla de resina de poliésteres insaturados y de monómeros polimerizables, (consúltese por ejemplo: Boletín IB 8, Julio 1961, Amoco Chemicals Corporation, con el título "Efecto de los ingredientes de la resina sobre las propiedades de los poliésteres no saturados de ácido isoftálico", páginas 5 a 9) son apropiados por ejemplo: estireno, viniltolueno, p-ter-butilestireno, divinilbenceno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, ésteres del ácido acrílico, ésteres del ácido metacrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etil-hexilo, metacrilato de metilo, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol. Como compuestos alílicos son utilizables por ejemplo: ftalato de dialilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, cianurato de trialilo. El estireno es especialmente preferido como monómero polimerizable.

Una vez terminadas de preparar las resinas de poliésteres insaturados se estabilizan por adición de pequeñas cantidades de los inhibidores usuales, tales como por ejemplo para-benzoquinona, 2,5-di-ter-butil-benzo-

412450



5 quinona, hidroquinona, ter-butil-pirocatequina, toluil-
hidroquinona, 1,4-naftoquinona, fosfito de trifenilo,
además compuestos de cobre, como por ejemplo naftenato
de cobre, en las cantidades conocidas, tal como se des-
cribe en el libro Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical
Technology, Interscience Publishers, New York, 1969, se-
gunda edición volumen 20, páginas 822 a 825.

10 También se pueden añadir, ya antes o du-
rante la policondensación, inhibidores, tales como por
ejemplo hidroquinona o fosfito de trifenilo, como medi-
da protectora adicional contra una gelificación prematu-
ra.

15 Como yoduros se toman en consideración com-
puestos comerciales que contengan yodo combinado, de modo
heteropolar, tales como yoduros metálicos, por ejemplo yo-
duro de litio, yoduro de sodio, yoduro de potasio, yoduro
de magnesio, yoduro de calcio, yoduro de estroncio, yodu-
ro de bario, y yoduros no metálicos, como por ejemplo yo-
duro de amonio, yoduros de amonio cuaternario, tales
20 como yoduro de tetrametilamonio. Además son adecuados
los yoduros de fosfonio fácilmente asequibles desde el
punto de vista preparativo, tales como yoduro de metil-
trifenil-fosfonio, yoduro de etil-trifenil-fosfonio, yo-
duro de propil-trifenil-fosfonio, yoduro de n-butil-tri-
fenil-fosfonio, yoduro de n-decil-trifenil-fosfonio, y
25



412450

yoduro de metil-tributil-fosfonio. Su preparación está descrita en la DOS 1 911 478, en las páginas 8 y 9.

Preferiblemente se emplean yoduro de litio, yoduro de potasio y yoduro de etil-trifenil-fosfonio.

5

Las cantidades de yoduros empleados deben ser por lo menos equivalentes al contenido de peróxido de los éteralcoholes β , γ -insaturados empleados. Convenientemente éstas se dosifican de forma que se emplee un contenido de yodo de 0,005 hasta 0,5% en peso aproximadamente, en forma del yoduro empleado en cada caso y referido a la mezcla de reacción.

10

Las resinas de poliésteres insaturados obtenidas pueden tener múltiples aplicaciones y se endurecen de modo usual a la temperatura ambiente o a temperaturas elevadas con ayuda de compuestos iniciadores de la polimerización, como por ejemplo los peróxidos orgánicos, tales como peróxido de benzoílo, peróxido de ciclohexanona, peróxido de metiltilcetona, hidroperóxido de cumeno, peroctoato de butilo terciario, eventualmente en combinación con agentes aceleradores, tales como compuestos de metales pesados o aminas terciarias, o con compuestos azoicos.

15

20

En el caso de que se desee un endurecimiento muy rápido, se puede además llevar a cabo también una

25

412450

irradiación con luz infrarroja.

5

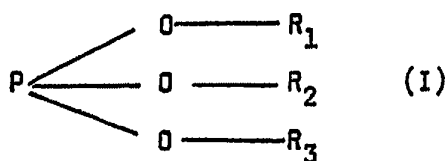
En el caso del empleo de combinaciones de catalizador-acelerador constituidas por un hidropéroxido y un compuesto soluble de metales pesados, en especial un compuesto de cobalto tal como octoato de cobalto o naftenato de cobalto, el componente acelerador desarrolla al mismo tiempo un efecto secante, que es necesario para el endurecimiento de las superficies al penetrar aire, cuando se seca a temperaturas desde unos 15°C hasta unos 100°C.

10

El endurecimiento total de las resinas de poliésteres insaturados se puede llevar a cabo igualmente por acción de luz ultravioleta. En este caso se trabaja ventajosamente con un sistema de sensibilizante-acelerador, consistente en de 0,1 a 4% en peso de éter de benzoína y una subcombinación de por lo menos dos compuestos distintos de fósforo trivalente, consistente en de 0,1 a 20% en peso de ésteres orgánicos de ácido fosforoso de la fórmula general

15

20



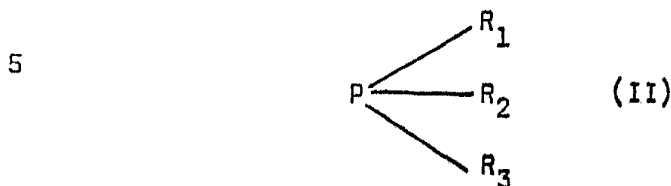
25

en la que R₁, R₂ y R₃ pueden ser iguales o diferentes y representan radicales alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, aralifáticos o heterocíclicos, aunque uno de

28 MAR 1973

412450

los radicales R_1 , R_2 o R_3 tiene que ser siempre un radical aromático, y de 0,05 a 2% en peso de derivados orgánicos de fosfina de la fórmula general



en la que R_1 , R_2 y R_3 pueden ser iguales o diferentes y representan radicales alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, aralifáticos o heterocíclicos, aunque uno de los radicales R_1 , R_2 o R_3 tiene que ser siempre un radical aromático, y los mencionados porcentajes en peso se refieren al peso total de resina de poliésteres insaturados y de monómeros polimerizables, como se cita en la DOS 2 104 958.

10

15

Eventualmente se pueden emplear en las masas conjuntamente de modo adicional iniciadores de polimerización peroxídicos y/o aceleradores metálicos.

Las masas de resinas de poliésteres insaturados preparadas según la invención pueden encontrar aplicación como barnices transparentes, pero también se pueden meclar con pigmentos y materiales de carga, por ejemplo para barnices cubrientes o para masas de emplastar.

20

En el caso de que se desee, se pueden añ

25

28
412450



5 dir disolventes inertes, tales como acetato de etilo, acetona, tolueno o xileno. Además se pueden mezclar otros aglutinantes de barnices tales como nitrocelulosa y ésteres de celulosa, soluciones de resinas de poliésteres insaturados libres de grupos aliléter en estireno, resinas alcídicas modificadas con aceite y condensados de urea-formaldehído y de melamina-formaldehído esterificadas con alcoholes.

10 La aplicación de los recubrimientos sobre los substratos se lleva a cabo por los métodos usuales para las masas de recubrimiento de poliésteres insaturados; se pueden emplear también los métodos en los que los componentes de la película de barniz se aplican al substrato en forma de dos componentes, un componente que contiene el peróxido y el otro componente que contiene el acelerador.

15

Ensayo comparativo 1 (Resina de poliéster insaturado preparada por un modo de trabajo según el estado actual de la técnica).

20 En un matraz de tres bocas, de 2 litros, provisto de termómetro, agitador, entrada de gas inerte y una columna con cuerpo de relleno que lleva en su parte superior un suplemento de destilación provisto de termómetro y refrigerante descendente, se preparó una resina

25 de poliéster insaturado de secado al aire, a una tempera-

412450

28



5 tura de reacción de 170°C a 180°C y una temperatura del destilado de como máximo 103°C, bajo un gas inerte por policondensación de 288 g de anhídrido de ácido tetrahidroftálico, 68 g de trimetilolpropano, 520 g de propanodiol-1,2, 405 g de trimetilolpropanodialiléter (exento de peróxidos) y 558 g de anhídrido de ácido maleico en presencia de 0,4 g de hidroquinona, y se mezcló a unos 120°C con 0,2 g de hidroquinona y 0,1 g de para-terbutil-pirocatequina.

10 La mezcla de 75 partes en peso de esta resina de poliéster insaturado con 25 partes en peso de monostireno tiene una viscosidad de 3970 cP a 20°C, un índice de acidez de 31,0 y un índice de color según Hazen de 50.

15 El tiempo de gelificación de esta mezcla, referido a una carga de 50 g, con adición de 0,3 g de solución de octoato de cobalto (contenido de cobalto 4%) y 1 g de peróxido de metiletilcetona (al 50% en ftalato de dimetilo), es de 6,7 minutos a la temperatura ambiente.

20 Ensayo comparativo 2 (Resina de poliéster insaturado preparada por un modo de trabajo según el estado actual de la técnica).

25 Se trabajó como se ha descrito en el Ensayo comparativo 1, aunque con empleo de 658 g de ácido fumérico en lugar del anhídrido de ácido maleico.

21.3.73



412450

La mezcla de 75 partes en peso de esta resina de poliéster insaturado con 25 partes en peso de monoestireno tiene una viscosidad de 1850 cP a 20°C, un índice de acidez de 32,0 y un índice de color según Hazen de 150.

5

El tiempo de gelificación de esta mezcla, referido a una carga de 50 g con adición de 0,3 g de solución de octoato de cobalto (contenido de cobalto 4%) y de 1 g de peróxido de metiletilcetona (al 50% en ftalato de dimetilo), es de 7,1 minutos a la temperatura ambiente.

10

Ejemplo 1 (Resina de poliéster insaturado preparada por un modo de trabajo según la invención)

Se trabajó como se ha descrito en el Ensayo comparativo 1, pero con adición de 1,7 g de yoduro potásico a la mezcla de reacción y con el empleo de 405 g de trimetilolpropanodialiléter con un contenido de 0,008 % en peso de oxígeno activo.

15

La mezcla de 75 partes en peso de esta resina de poliéster insaturado con 25 partes en peso de monoestireno tiene una viscosidad de 27 800 cP a 20°C, un índice de acidez de 31,2 y un índice de color según Hazen de 100. Esta mezcla con estireno no presentó ningún enturbiamiento.

20

El tiempo de gelificación de esta mezcla,

25

412450

28



5 referido a una carga de 50 g con adición de 0,3 g de solución de octoato de cobalto (contenido de cobalto 4%) y de 1 g de peróxido de metiletilcetona (al 50% en ftalato de dimetilo), fué de 5,5 minutos a la temperatura ambiente.

Ejemplo 2

Se trabajó como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero con adición de 1,7 g de yoduro sódico en lugar del yoduro potásico.

10 La mezcla de 75 partes en peso de esta resina de poliéster insaturado con 25 partes en peso de monostireno tiene una viscosidad de 900 cP a 20°C, un índice de acidez de 29,0 y un índice de color según Hazen de 90. Esta mezcla con estireno presentó un ligero enturbiamiento, que sin embargo pudo ser separada por filtración.

15 El tiempo de gelificación de esta mezcla, referido a una carga de 50 g con adición de 0,3 g de solución de octoato de cobalto (contenido de cobalto 4%) y
20 de 1 g de peróxido de metiletilcetona (al 50% en ftalato de dimetilo) fué de 9 minutos a la temperatura ambiente.

Ejemplo 3

25 Se trabajó como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero con adición de 1,7 g de yoduro cálcico en lugar del yoduro potásico.

412450



5

La mezcla de 75 partes en peso de esta resina de poliéster insaturado con 25 partes en peso de monostireno tiene una viscosidad de 4150 cP a 20°C, un índice de acidez de 27,0 y un índice de color según Hazen de 80.

Esta mezcla con estireno presentó un ligero enturbiamiento, que sin embargo pudo ser separada por filtración.

10

El tiempo de gelificación de esta mezcla referido a una carga de 50 g con adición de 0,3 g de solución de octoato de cobalto (contenido de cobalto 4%) y de 1 g de peróxido de metilacetona (al 50% en ftalato de dimetilo), fué de 9 minutos a la temperatura ambiente.

Ejemplo 4

15

Se trabajó como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero con adición de 1,7 g de yoduro de litio en lugar del yoduro potásico.

20

La mezcla de 75 partes en peso de esta resina de poliéster insaturado con 25 partes en peso de monostireno tiene una viscosidad de 1740 cP a 20°C, un índice de acidez de 33,6 y un índice de color según Hazen de 100.

Esta mezcla con estireno no presentó ningún enturbiamiento.

25

El tiempo de gelificación de esta mezcla,

21.3.73

28



412450

referido a una carga de 50 g con adición de 0,3 g de solución de octoato de cobalto (contenido de cobalto 4%) y de 1 g de peróxido de metiletilcetona (al 50% en ftalato de dimetilo), fué de 7,5 minutos a la temperatura ambiente.

5 Ejemplo 5

Se trabajó como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero con adición de 1,7 g de yoduro de etiltrifenilfosfonio en lugar del yoduro potásico.

10 La mezcla de 75 partes en peso de esta resina de poliésteres insaturados con 25 partes en peso de estireno monómero tiene una viscosidad de 4200 cP a 20°C, un índice de acidez de 34,2 y un índice de color según Hazen de 125. Esta mezcla con estireno no presentó ningún enturbiamiento.

15 El tiempo de gelificación de esta mezcla, referido a una carga de 50 g con adición de 0,3 g de solución de octoato de cobalto (contenido de cobalto 4%) y de 1 g de peróxido de metiletilcetona (al 50% en ftalato de dimetilo), fué de 7,8 minutos a la temperatura ambiente.

20 Para la determinación de la dureza de péndulo según König, en cada caso se mezclaron 83,9 partes en peso de las soluciones en estireno de las resinas de poliésteres insaturados preparadas, con una nueva adición de 15 partes en peso de monoestireno, de 0,8 partes en peso de solución de octoato de cobalto (contenido de cobalto 4%), de 2,0 partes en pe-

25

412450

28 MAR 1973



so de aceite de silicona PL (al 1% en tolueno) y de 2,5 partes en peso de peróxido de metiletilcetona (al 50% en ftalato de dimetilo).

5

Con estas cargas se extendieron sobre placas de vidrio, a una temperatura ambiente de 22°C, películas con un espesor de la película húmeda de 500 μ .

El ensayo de la dureza de péndulo dió los siguientes resultados:

10

Empleo de la solución en estirado de la resina de poliéster insaturado del	Dureza de péndulo después de 6 horas	Dureza de péndulo después de 24 horas	Dureza de péndulo después de 48 horas
Ensayo comparativo 1	32 segundos	51 segundos	77 segundos
15 Ensayo comparativo 2	30 segundos	56 segundos	83 segundos
Ejemplo 1	35 segundos	62 segundos	87 segundos
Ejemplo 2	37 segundos	69 segundos	83 segundos
20 Ejemplo 3	41 segundos	72 segundos	84 segundos
Ejemplo 4	47 segundos	81 segundos	87 segundos
Ejemplo 5	57 segundos	64 segundos	83 segundos

25

Como se deduce de la comparación de los índices de color según Hazen, la resina de poliéster insaturado

21.3.73

412450



turado más clara se obtiene con el empleo de anhídrido
de ácido maleico (correspondiente al Ensayo comparativo
1). Sin embargo, las películas obtenidas con esta resina
de poliéster insaturado tienen después del endurecimiento
5 los peores valores en relación con la dureza de péndulo.
El empleo de ácido fumárico (correspondiente al Ensayo com
parativo 2) conduce a la resina de poliéster insaturado
más oscura. No obstante, las películas obtenidas con esta
resina de poliéster insaturado presentan frente a las del
10 Ensayo comparativo 1 valores sensiblemente mayores de la
dureza de péndulo.

Las resinas de poliésteres insaturados pre-
paradas según la invención muestran frente a la resina de
poliéster insaturado según el Ensayo comparativo 2 índices
15 de color según Hazen sensiblemente mejores y, de un modo
sorprendente, resultados por lo menos iguales y en parte
incluso mejores en el ensayo de dureza de péndulo. Son lla
mativos los valores superiores después de 6 horas y de 24
horas.

20 A continuación se dan otros Ejemplos para
la preparación de resinas de poliésteres insaturados de
secado al aire, según el procedimiento de la invención,
análogo al del Ejemplo 1.

(Todos los datos son en partes en peso).

25

412450



Productos de partida	6	Ejemplo 7	8	9	10	11	12
Anhidrido de ácido maleico	558	558	558	558	490	392	518
Anhidrido de ácido ftálico	-	280	-	280	740	190	-
Anhidrido de ácido tetrahidroftálico	288	-	288	-	-	266	-
Acido adípico	-	-	-	-	-	-	256
Etilenglicol	-	-	346	-	310	-	-
Propanodiol-1,2	520	367	-	520	-	-	-
Dietilenglicol	-	-	212	-	-	736	736
Neopentilglicol	-	208	-	-	417	-	-
Glicerina	-	46,5	-	-	-	-	-
Trimetilol-propano	68	-	-	68	-	-	-
Metanol	-	-	-	4	-	-	-
Trimetilolpropanodialiléter (0,008% en peso de oxígeno activo)	-	405	-	-	640	-	-
Eter alílico de pentaeritrita (0,01% en peso de oxígeno activo)	405	-	405	405	-	226	226
Yoduro potásico	1,8	-	-	1,0	-	0,9	0,8
Yoduro de litio	-	1,6	-	-	1,3	-	-
Yoduro de etiltrifenilfosfonio	-	-	2,5	-	-	-	-

25

- 23 -

21.3.73

412450



Las resinas de poliésteres insaturados de seca-
do al aire obtenidas según los Ejemplos 6 a 12 presentan,
disueltas en estireno al 75% en peso, un índice de acidez
de 27 a 34 aproximadamente y una viscosidad de 1000 a
4500 cP aproximadamente a 20°C.

Ejemplos 13-17

Si se trabaja como se ha descrito en el Ejem-
plo 5 se obtienen resultados comparativamente buenos si
en lugar de yoduro de estiltrifenilfosfonio se añade yo-
duro de metil-trifenilfosfonio, o yoduro de propil-
trifenilfosfonio, o yoduro de n-butil-trifenilfosfonio,
o yoduro de n-decil-trifenilfosfonio, o yoduro de metil-
tributilfosfonio.

Ejemplos 18-22

Para la preparación de soluciones de barnices
se mezclaron en cada caso 84 partes en peso de las solu-
ciones en estireno de las resinas de poliésteres insatu-
rados preparadas según los Ejemplos 1 a 5, con una nueva
adición de 15 partes en peso de monoestireno, de 2,0
partes en peso de aceite de silicona PL (al 1% en tolue-
no), de 0,8 partes en peso de solución de octoato de co-
balto (contenido de cobalto 4%) y de 2,5 partes en peso
de peróxido de metiletilcetona (al 50% en ftalato de di-
metilo). Con estas cargas se extendieron sobre placas
de vidrio, a una temperatura ambiente de 22°C, pelícu-



412450

las con un espesor de la película húmeda de 500 μ . Después del endurecimiento total se obtuvieron películas exentas de pegajosidad y de elevado brillo.

Ejemplos 23-27

5 Para la preparación de soluciones de barnices se mezclaron en cada caso 84 partes en peso de las soluciones en estireno de las resinas de poliésteres insaturados preparadas según los Ejemplos 1 a 5, con una
10 nueva adición de 15 partes en peso de monostireno, de 2 partes en peso de benzoín-etil-éter, de 0,1 partes en peso de trifenilfosfina, de 0,4 partes en peso de fosfito de trifenilo y de 2,0 partes en peso de aceite de silicóna PL (al 1% en tolueno). Con estas cargas se extendieron sobre placas de vidrio películas con un espesor de
15 la película húmeda de 200 μ .

 Después de un tiempo de irradiación de unos 40 segundos en un canal de endurecimiento por luz UV, y tras enfriamiento a la temperatura ambiente se obtienen películas exentas de pegajosidad y de elevado brillo.
20

 El canal de endurecimiento por luz UV está equipado con dos lámparas de vapor de mercurio de irradiación a alta presión HTQ 7 (longitud de cada una 755 mm, diámetro 12 mm, distancia entre ambas 15 cm) de la firma Philips. El enfriamiento se realiza por medio de
25

412450

28



aire. La distancia de irradiación es de 20 cm.

Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en Suiza el 9 de Marzo de 1.972, bajo el número 003492/72, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las siguientes reivindicaciones:

1ª). Un procedimiento para la preparación de resinas de poliésteres insaturados de secado al aire por policondensación de ácido maleico y/o sus derivados con alcoholes divalentes o polivalentes, eventualmente en mezcla con ácidos policarboxílicos no polimerizables y/o ácidos monocarboxílicos y/o monoalcoholes y éteralcoholes β , γ -insaturados, caracterizado porque la policondensación se lleva a cabo en presencia de yoduros.

2ª). Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplean yoduros metálicos o no metálicos que contienen yodo combinado de modo heteropolar.

3ª). Un procedimiento según la reivindi-

412450

26



cación 2ª caracterizado porque como yoduros se emplean yoduro de litio, yoduro de potasio o yoduro de etiltriphenilfosfonio.

5 4ª). Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la cantidad del yoduro añadido se dosifica de forma que el contenido de yodo, en forma del yoduro empleado, es de 0,005 a 0,5% aproximadamente en peso, referido a la mezcla de reacción, y porque este contenido es por lo menos equivalente al contenido de peróxido del éteralcohol β, γ -insaturado empleado.

10 5ª). Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque los éteralcoholes β, γ -insaturados se emplean en cantidades tales que el poliéster contiene en 100 g aproximadamente de 0,1 a 0,5, y preferentemente de 0,2 a 0,4 átomos-gramo de oxígeno, en forma de grupos aliléter.

15 6ª). Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el ácido maleico y/o el anhídrido de ácido maleico y sus derivados se emplean en cantidades tales que representan del 100 al 30% en moles, preferentemente hasta 50% en moles, referido a la suma de los ácidos carboxílicos empleados.

20 7ª). Un procedimiento para la preparación de resinas de poliésteres insaturados de secado al aire.

18.5.73

- 27 -

412450



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

26 MAYO 1973

Madrid,

P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Poder

18.5.73
TM