

438254

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 731-Sq.

Int. Cl.: C08F

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR RESINAS DE POLIESTER"

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

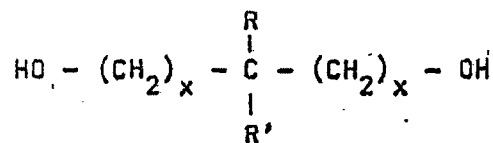
La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar resinas de poliéster insaturado que, como componente alcohólico, contienen, como mínimo parcialmente, restos de 2-alkilpropandioles-1,3.

Las piezas moldeadas y los revestimientos, que se

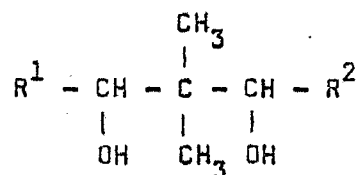
POOR
QUALITY

5 pueden obtener por endurecimiento de masas moldeables a base de poliésteres insaturados o monómeros copolimerizables, se exponen en la práctica en la mayoría de los casos a múltiples solitudes. Una medida de la capacidad de resistencia contra los productos químicos puede ser la saponificación. La resistencia de los productos endurecidos contra el agua y las lejías acuosas, que especialmente a temperaturas elevadas imponen altas exigencias sobre el material, depende en forma esencial de la clase de los componentes de poliéster.

10 Ya se ha propuesto la obtención de poliésteres, con estabilidad mejorada a la saponificación, mediante el empleo de dioles alifáticos ramificados de la constitución



15 donde R y R' significan restos alquilo o cicloalquilo y x significa un número entero de 1 a 6 (publicación alemana DAS 1 029 147), o de la constitución



20 donde R¹ significa un resto alquilo, como mínimo con 2 átomos de carbono, un resto cicloalquilo o arilo y

R² significa un resto alquilo, cicloalquilo o arilo, o un átomo de hidrógeno (publicación alemana DAS 1 105 160).

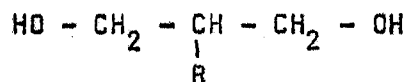
Dioles especialmente adecuados, según las publicaciones mencionadas, son el 3,3-dietilpentandiol-1,5, 2,2-bis-ciclohexil-propandiol-1,3, 2,2-dimetilpropandiol-1,3, 2,2-di

metilhexandiol-1,3 y 2,2,4-trimetilpentandiol-1,3.

Siempre que se trate de dioles según DAS 1 029 147, estos pueden esterificar con relativa facilidad según los procedimientos de condensación por fusión usuales debido a sus funciones alcohol primarias. Sin embargo tienen las desventajas de una volaticidad extraordinariamente alta : aproximadamente un 15 % en peso del diol empleado se separa por destilación junto con el agua de reacción si no se emplean refrigeradores parciales, técnicamente muy costosos.

Era por lo tanto el cometido de la presente invención poner a disposición resinas de poliéster insaturadas a base de aquellos poliésteres que, además de restos de ácidos dicarboxílicos α, β -etilénicamente insaturados y en caso de dioles tradicionales, contuviesen resto de aquellos componentes alcohol que se caracterizan por una reducida volaticidad y, sin embargo, justifiquen una mala saponificación de los cuerpos conformados o revestimientos de poliéster endurecidos fabricados de tales resinas.

Se ha descubierto ahora que los poliésteres reticulados, que contienen dioles de fórmula



donde R significa un resto alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o un resto ciclohexilo, son, sorprendentemente, como mínimo tan difíciles de saponificar como los poliésteres reticulados que contienen restos de 2,2-dialquilpropandioles-1,3. El especialista hubiese esperado que, por la falta de un grupo alquilo en la posición 2, el ataque del ión de hidroxilo sobre el átomo de carbono del grupo éster-carbonilo no se di

ficularía tanto como con la presencia de dos grupos alquilo en la posición 2, lo que se expresaría en una mayor velocidad de saponificación de los poliésteres reticulados.

5 El objeto de la invención son, por lo tanto, resinas de poliéster adecuadas para la obtención de poliésteres reticulados de difícil saponificación, que contienen, en caso dado, además de las cantidades usuales de iniciadores e inhibidores de la polimerización:

10 I. 40 a 90 % en peso, preferentemente 50 a 70 % en peso de un poliéster insaturado que; a su vez, se compone de

a) 30 a 80 % en peso de restos de ácidos dicarboxílicos α, β -etilénicamente insaturados, en los cuales hasta 70 moles-% se pueden sustituir por restos de ácidos dicarboxílicos aromáticos, cicloalifáticos o alifáticos saturados y hasta 10 moles-%
15 por ácidos carboxílicos mono- ó trifuncionales,

b) 20 - 70 % en peso de restos de 2-alkilpropandiol-1,3, pudiendo llevar el grupo alquilo 1 - 6 átomos de carbono, o estar compuesto de un resto ciclohexilo,

c) 0 a 50 % en peso de restos de otros componentes diol, y

20 II. 10 a 60 % en peso, preferentemente 20 a 50 % en peso de compuestos copolimerizables.

Como diol especialmente adecuado sea mencionado el 2-etil-propandiol-1,3.

25 Los poliésteres I insaturados, empleados según la presente invención, se obtienen, según procedimientos conocidos, por polimerización de como mínimo un ácido dicarboxílico α, β -etilénicamente insaturado, o de sus derivados formadores de éster según I a), en caso dado, en mezcla con hasta 70 mo-

les-%, referido a la totalidad del componente ácido, de como mínimo un ácido dicarboxílico aromático, cicloalifático o alifático saturado, o de sus derivados formadores de éster, con como mínimo un alcohol divalente. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos insaturados o de sus derivados, a emplear con preferencia, son el ácido maléico o el anhídrido del ácido maléico y ácido fumárico. También se pueden emplear, sin embargo, ácido mesacoico, ácido citraoico y ácido itacoico.

Ejemplos de los ácidos dicarboxílicos aromáticos, cicloalifáticos o alifáticos saturados, ó de sus derivados, son el ácido ftálico ó el anhídrido del ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hexa- o tetrahidroftálico o bien sus anhídridos, ácido endometilentetrahidroftálico o su anhídrido ácido succínico o bien anhídrido de ácido succínico, y los ésteres y cloruros de ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido trimelítico. Para obtener resinas de difícil inflamación se pueden emplear, por ejemplo, ácido hexacloroendometilentetrahidroftálico (ácido Hst), ácido tetracloroftálico ó ácido tetrabromoftálico. La resistencia a la inflamación se puede lograr también mediante la adición de compuestos halógenos, no condensados en el poliéster, tales como por ejemplo cloroparafina. Los poliésteres I, a emplear con preferencia, contienen restos de ácido maléico que pueden estar sustituidos hasta en 25 moles-% por restos de ácido ftálico o ácido isoftálico. Como dioles según I c) se pueden emplear alquilenglicol, propandiol-1,2, propadiol-1,3, di-, tri- y tetraetilenglicol, dipropilenglicol, butandiol-1,3, butandiol-1,4, neopentilglicol, hexandiol-1,6, ciclohexandiol-1,2, 1,4-bis-hidroximetilciclohexano y otros.

Otras modificaciones son posibles mediante la incor

poración de hasta 10 moles-%, referido al componente alcohol o bien ácido, de alcoholes mono- o polivalentes, tales como butanol, alcohol bencílico, ciclohexanol y alcohol tetrahidro furfúrico, trimetilopropano, y pentaeritrita, así como mono-, di- y tri- ariléteres de alcoholes tri- y polivalentes según la publicación alemana DAS 1 024 654, así como mediante la incorporación de ácidos monobásicos, tales como ácidos benzoico, ácido oléico, ácido graso de aceite de linaza, ácido graso de aceite de ricino.

10 Los índices de acidez de los poliésteres I deberán encontrarse entre 1 y 50, preferentemente entre 5 y 25, los índices OH entre 10 y 100, preferentemente entre 20 y 50, y los pesos moleculares M_n entre unos 500 y 10.000 preferentemente entre 700 y 3.000 (medido osmométricamente por presión de vapor en dioxano y acetona; con valores diferentes se considera el inferior como el correcto).

20 Como compuestos II copolimerizables en el sentido de la invención son adecuados los compuestos insaturados usuales en la tecnología de los poliésteres que llevan preferentemente grupos vinilo α -sustituídos o grupos alilo β -sustituídos, preferentemente estireno; pero también los estirenos clorados o alquilados en el núcleo, pudiendo contener los grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, viniltolueno, divinilbenceno, α -metilestireno, terc.-butilestireno, cloroestirenos; ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos con 2 a 6 átomos de carbono, preferentemente acetato de vinilo; vinilpiridina, vinilnaftalina, vinilciclohexano, ácido acrílico y ácido metacrílico y/o sus ésteres con 1 a 4 átomos de carbono en el componente alcohol, sus amidas y nitrilos, anhidridos, semi- y -diésteres de ácido maleico con 1 a 4 áto

mos de carbono en el componente alcohol, semi- y diamidas o amidas cíclicas, tales como N-metilmaleinimida o N-ciclohexil maleinimida; compuestos lílicos, tales como alilbenceno y arilésteres, tales como acetato de alilo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, dialilésteres de ácido ftálico, dialilésteres de ácido isoftálico, dialilésteres de ácido fumárico, arilcarbonatos, dialilcarbonatos, trialilfosfato y trialilcianurato.

Los poliésteres I insaturados se pueden obtener según los procedimientos usuales de la condensación por fusión ó de la esterificación azeotrópica.

Para proteger las resinas de poliéster de la presente invención de una polimerización prematura indeseada se recomienda agregarles a las resinas, ya durante su obtención, 0,001 a 0,1 % en peso, referido a la suma de los componentes I + II, de inhibidores de la polimerización o antioxidantes. Agentes auxiliares de esta clase, adecuados, son, por ejemplo, los fenoles y derivados del fenol, preferentemente los fenoles y derivados del fenol, preferentemente los fenoles estéricamente impedidos, que en ambas posiciones o, con respecto al grupo hidroxil fenólico, contienen sustituyentes alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, aminas, preferentemente arilaminas secundarias y sus derivados, quinonas, sales de cobre de ácidos orgánicos, compuestos de adición de haluros de cobre-(I) con fosfitos, tales como, por ejemplo, 4,4'-bis-(2,6-di-terc.-butilfenol), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxibencil)-benceno, 4,4'-butiliden-bis-(6-terc.-butil-m-cresol), 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxibenzil-fosfanato de dietilo, N,N'-bis-(β -naftil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis-(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, fenil- β -naftilamina, 4,4'-bis-(α , α' -

5 di-metilbencil)-difenilamina, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc.-butil-
4-hidroxi-hidrocinaoíl)-hexahidro-s-triacina, hidroquinona,
p-benzoquinona, toluhidroquinona, p-terc.-butilpirocatequina,
3-metil-pirocatequina, cloranilo, naftoquinona, naftenato de
cobre, octoato de cobre, Cu(I)Cl/trifenilfosfito, Cu(I)Cl/tri
10 metilfosfito, Cu(I)Cl/triscloroetil-fosfito, Cu(I)Cl/tripro-
pilfosfito, p-nitrosodimetilanilina. Otros estabilizadores ade-
cuados se describen en "Methoden der organischen Chemie" (Hou-
ben Weyl), 4ª edición, tomo XIV/1, páginas 433 a 452, 756,
15 Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1.961. Muy adecuado es, por
ejemplo, la p-benzoquinona en una concentración de 0,01 a 0,05%
en peso, referido a la suma de los componentes I + II.

Las resinas de poliéster de la presente invención con-
20 tienen iniciadores de la polimerización en cantidades usuales,
preferentemente 0,01 a 5,0 % en peso, referido a la suma de
los componentes I + II. Como tales son adecuados, por ejemplo,
los peróxidos diacíclicos, tales como peróxido diacetílico, pe-
róxido dibenzoílico, peróxido di-p-clorobenzoílico, peróxíes-
25 teres, tales como el proxiacetato de terc.-butilo, peroxiben-
zoato de terc.-butilo, peroxidicarbonato de dicitclohexilo,
los alquilveróxidos, tales como bis-(terc.-butilperoxibutano),
peróxido dicumílico, peróxido terc.-butilcumílico, hidroperóxi-
dos, tales como hidroperóxido cumólico, hidroperóxido terc.-
butílico, hidroperóxido ciclohexanónico, hidroperóxido metil-
30 cetónico, cetónperóxidos, tales como peróxido acetilacetónico
o azoisobutiro-dinitrilo.

Los espesadores químicos se pueden agregar en canti-
dades de 0,1 a 10 % en peso, preferentemente 0,5 a 5,0 % en
30 peso, referido a la suma de los componentes I y II. Bajo espe-
sadores químicos se entienden los óxidos e hidróxidos de los

metales del segundo grupo del sistema periódico, preferentemente del magnesio y del calcio, a los cuales se les pueden agregar, en caso dado, reducidas cantidades de agua.

5 A las resinas de poliéster de la presente invención se les pueden agregar hasta un 300 % en peso, preferentemente 50 - 200 % en peso, referido a la suma de los componentes I + II, de materiales de carga. Como tales son adecuados, por ejemplo, los materiales inorgánicos, tales como carbonato de calcio, silicatos, arcillas, cal, carbón, amianto, preferen-
10 temente vidrio, principalmente en forma de polvos, fibras, tejidos o esteras, y materiales de carga orgánicos, tales como algodón, sisal, yute, poliéster, poliamida, asimismo en forma de fibras o tejidos.

15 Además, si se desea, se pueden agregar también pigmentos orgánicos e inorgánicos, colorante, lubricante y desmoldeantes, tales como estearato de zinc, absorbentes de rayos ultravioletas, etc. en las cantidades usuales.

20 Las resinas de poliéster de la presente invención no solo se caracterizan por su buena estabilidad a la saponificación de los cuerpos moldeados y revestimientos preparados de ella, sino también, en comparación con las resinas que en lugar de los 2-alquilpropandioles-1,3 contienen el 2,2-metilpropandiol-1,3 comparable, por unas propiedades mecánicas como mínimo equiparables, en su mayoría, sin embargo, mejoradas,
25 así, por ejemplo, por resistencia al rasgado mejorada y mayor módulo de elasticidad.

Ejemplo 1

30 Un poliéster, obtenido por la condensación en fusión usual de 794,25 partes en peso de anhídrido de ácido maleico, 1.022,0 partes en peso de anhídrido de ácido ftálico, 251,13

partes en peso de propandiol-1,2 y 1.367,2 partes en peso de 2-etilpropandiol-1,3, se disuelven al 60 % en peso en estireno y se estabiliza con 4,6 partes en peso de hidroquinona.

5 Se obtiene una resina con índice de acidez de 10,5 y una viscosidad correspondiente a un tiempo de salida de 47 segundos, medido según DIN 53 211 en la copa DIN 4 a 20°C.

98 partes en peso de esta resina de poliéster insaturada se mezclan con 2 partes en peso de pasta de peróxido benzoílico (al 50 % en peso en ftalato dibutílico) y como placa de colada de 2 mm de espesor se endurece entre 2 placas de vidrio durante 3 horas a 75°C. A continuación se trata térmicamente durante 15 horas a 100°C y se troquelan muestras de 40 X 80 mm de tamaño. Estas muestras se mantienen a 100°C en solución de NaOH al 10 % en peso, después de 7 días se rasca la capa de poliéster saponificada y se determina por pesado la pérdida en peso.

Peso de 2 muestras distintas:

Muestra	0	1	14	21	28	35	42 días
1	1,67	1,67	1,66	1,50	1,48	1,33	X
20 2	1,67	1,68	1,65	1,52	1,51	1,37	1,30

X) significa muestra destruida

Ejemplo comparativo 1

El ejemplo 1 se repite con la modificación de que el 2-etilpropandiol-1,3 se sustituye por la misma cantidad de 2,2-dimetilpropandiol-1,3. Se obtiene una resina con un índice de acidez de 28 y una viscosidad correspondiente a un tiempo de salida de 48 segundos, medidos según DIN 53 211 en la

copa DIN 4 a 20°C.

Peso de dos muestras diferentes:

Muestra	0	1	14	21	28	35	42 días
1	1,66	1,63	1,38	1,20 ^{X)}			
2	1,67	1,64	1,35	1,18 ^{X)}			

X) Muestra destruida

Ejemplo 2

Un poliéster, obtenido por condensación de fusión usual de 882,5 partes en peso de anhídrido de ácido maleico, 888,6 partes en peso de anhídrido de ácido ftálico y 1.575,0 partes en peso de 2-etilpropandiol-1,3, se disuelve al 60 % en peso en estireno y se estabiliza con 4,8 partes en peso de hidroquinona.

Se obtiene una resina con un índice de acidez de 16,2 y una viscosidad correspondiente a un tiempo de salida de 46 segundos, medido según DIN 53 211 en la copa DIN 4 a 20°C.

Análogo al procedimiento del ejemplo 1 se determina la pérdida en peso presentada por la saponificación.

Peso de dos muestras diferente.

Muestra	0	1	14	21	28	35	42 días
1	1,72	1,72	1,70	1,65	1,60	1,52	1,45
2	1,72	1,73	1,68	1,64	1,58	1,52	1,44

Ejemplo comparativo 2

El ejemplo 2 se repitió con la modificación que se
sustituyó el 2-etilpropandiol-1,3 por la misma cantidad de
2,2-dimetilpropandiol-1,3. Se obtuvo una resina con un índice
de acidez de 29 y una viscosidad correspondiente a un tiempo
de salida de 46 segundos, medido según DIN 53 211 en la copa
DIN 4 20°C. Como arriba descrito se determinó la pérdida en
peso originada por la saponificación.

Peso de dos muestras diferentes.

Muestra	0	1	14	21	28	35 días
1	1,68	1,69	1,65	1,54	1,35	
2	1,68	1,68	1,64	1,53	X)	

X) Muestra destruida

Ejemplo 3

Un poliéster, obtenido por condensación en fusión
usual de 581 partes en peso de anhídrido de ácido maleico,
2.710 partes en peso de anhídrido de ácido tetrahidroftálico
así como 2.615 partes en peso de 2-etilpropandiol-1,3, se di-
solvieron a 66 % en peso en estireno y se estabilizó con 0,825
partes en peso de hidroquinona. La solución de resina de cola-
da presentaba una viscosidad de 1.250 cP, medido según DIN
53 015 a 20°C, y un índice de acidez de 12 (mg KOH/g de sustan-
cia). Al endurecer como en el ejemplo 1 se obtuvieron cuerpos
conformados con las siguientes propiedades mecánicas;

1) Ensayo de tracción: Tensión de alargamiento, medido según
DIN 53 455, 26,7 MPa

Alargamiento por estirado, medido según DIN 53 455	3,8 %
Resistencia al rasgado, medido según DIN 53 455	22,4 MPa
Alargamiento a la rotura, medido según DIN 53 455	31,4 %
Módulo de elasticidad, medido según DIN 53 457	1,8 GPa

5 2) Ensayo de flexión:

Resistencia a la flexión, medido según DIN 53 452	34,8 MPa
Curvatura, medido según DIN 53 452	6 mm

Ejemplo comparativo 3

10 Se repitió el ejemplo 3 con la modificación de que el 2-etilpropandiol-1,3 se substituyó por la misma cantidad de 2,2-dimetilpropandiol-1,3. Se obtuvo una solución de resina de colada con una viscosidad de 1.195 cP, medido según DIN 53 015 a 20°C y un índice de acidez de 14 (mg de KOH/g de sustancia).
15 Al endurecer como en el ejemplo 1 se obtuvieron cuerpos conformados que tenían las siguientes propiedades mecánicas:

1) Ensayo de tracción:

20 Tensión de estirado	26,5 MPa
Alargamiento de estirado	3,9 %
Resistencia al rasgado	21,6 MPa
Alargamiento al rasgado	31,8 %
Módulo de elasticidad	1,6 GPa

2) Ensayo de flexión:

Resistencia a la flexión	34,7 MPa
Curvatura	6 mm

25 Las condiciones de comprobación correspondieron a las del ejemplo 3.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse

5 constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, bajo el número P 24 27 275.1, de fecha de 6 de junio de 1974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR RESINAS DE POLIESTER"; caracterizándose por lo siguiente:

15 1.- Procedimiento para preparar resinas de poliéster, adecuadas para la obtención de poliésteres reticulados de difícil saponificación, caracterizado porque comprende mezclar, en presencia de iniciadores e inhibidores de la polimerización, en las cantidades usuales,

1) 40 a 90 % en peso de un poliéster insaturado que, a su vez, se compone de

20 a) 30 a 80 % en peso de restos de ácidos dicarboxílicos α, β -etilénicamente insaturados, de los cuales hasta 70 moles-% pueden estar sustituidos por restos de ácidos dicarboxílicos saturados y hasta 10 moles-% por ácidos carboxílicos mono- o trifuncionales,

25 b) 20 a 70 % en peso de restos de 2 - alquilpropandioles-1,3, llevando el grupo alquilo 1 a 6 átomos de carbono, o de un resto ciclohexilo,

c) 0 a 50 % en peso de restos de otros componentes diol, de los cuales hasta 10 moles-% pueden estar sustituidos por alcoholes mono- o trivalentes; con

2) 10 a 60 % en peso de compuestos copolimärizables.

2.- Procedimiento para preparar resinas de poliés-
ter, tal y como queda sustancialmente descrito en la presen-
te Memoria.

5

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

22 OCT. 1975

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. RUIZ ADEDO Y RUBEN
Ejecutores L. Gato Foradada

