



ES	(11) NÚMERO	A 1
	(21)	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NÚMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 24 54 325.7	15 de noviembre de 1974	ALEMANIA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	

(54) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MASAS DE MOIDEO Y DE REVESTIMIENTO DE POLIESTER.

(71) SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. JOSE MIGEL GOMEZ-ACEBO Y PONBO

POOR
QUALITY

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar resinas de poliéster insaturadas que, además de formadores de radicales, aceleradores y, en caso dado, ulteriores aditivos usuales, contienen aceleradores adicionales especiales (promotores).

En el secado de lacados se pueden diferenciar en el caso de las resinas de poliéster insaturadas, que contienen parafina, tres etapas: gelificación, segregación de parafina y resistencia al restregado de la parafina. De interés práctico es especialmente la segregación de parafina, es decir, la formación de una capa de parafina sobre la superficie de la laca que ha de proteger la capa de laca de los efectos inhibidores del oxígeno del aire. Después de la formación de esta capa de parafina se puede, si se desea, secar la laca por calentamiento.

La resistencia al restregado de la parafina se logra cuando la capa de laca ha secado, de manera que las partes lacadas se puedan apilar sin dañar la laca. A partir de este período es posible, por ejemplo, un lacado de los lados traseros.

Ya es conocido que los compuestos de β -dicarbonilo, tales como, por ejemplo, los acetoacetatos (publicación alemana DOS 1 694 099), acetilacetona (Deutsche Farbenzeitschrift 14, cuaderno 11 (1960), 422), benzoilacetona, acetilciclopentanona (publicación alemana DOS 1 927 320) o las acetoacetamidas N-sustituidas (publicación alemana DAS 1 195 491) son adecuados como promotores. Las masas de poliéster, que contienen estos compuestos, endurecen ya a temperatura ambiente dentro de un breve tiempo.

Como en la técnica de las lacas unos tiempos de curado más acortados permiten un aumento del rendimiento, está dada

la necesidad de acortar más aún los tiempos de endurecimiento.

5 Del acelerador adicional se exige que, ya con reducida dosificación, desarrolle su total eficacia, ya que en cantidades mayores, en la mayoría de los casos como compuestos no condensables, pueden influenciar negativamente las propiedades de las capas de laca endurecidas. Además, se espera que, a pesar de su efecto acelerador, no empeoren considerablemente la estabilidad al almacenamiento de las masas de poliéster. Además, es deseable que se disuelvan bien en las resinas de poliéster, para con ello, poder prescindir de disolventes auxiliares.

15 La invención tiene como base el conocimiento de que determinados derivados de la pirrolidona-2, de la γ -butirolactona y de la 1-tia-ciclopentanona-2 son aceleradores adicionales muy eficaces.

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de masas de moldeo y de revestimiento de poliéster, que se caracteriza porque comprende las etapas de:

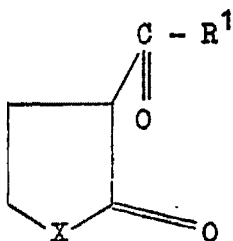
20 (a) calentar lentamente a unos 180°C , ácidos dicarboxílicos alfa,beta-etilénicamente insaturados, o sus derivados formadores de ésteres, en caso dado en presencia de hasta 90 molca % de como mínimo un ácido dicarboxílico libre de grupos alifáticos etilénicamente insaturados, o sus derivados formadores de ésteres;

25 (b) extractar el agua de condensación disociada, por arrastre con una corriente de gas inerte;

(c) diluir un 20-90 % en peso del poliéster así obtenido con un 80-10 % en peso de compuestos copolimerizables;

30 (d) diluir, o bien dispersar, en esta resina de poliéster insaturada, de 0,1 a 8 % en peso de iniciadores de la polimeriza-

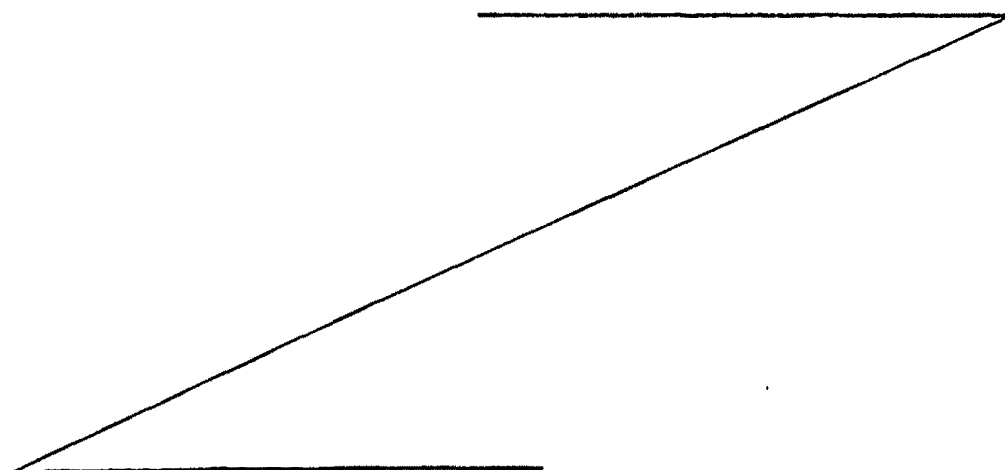
ción, de 0,001 a 0,1 % en peso de inhibidores de la polimeri-
zación, de 0,001 a 0,5 % en peso de aceleradores, de 0,05 a 5%
en peso de acelerador adicional y, en caso dado, de 0,01 a 1%
en peso de parafina o sustancias cereas, empleándose como ace-
lerador adicional un compuesto de fórmula:



donde X significa O o S, preferentemente NR², R¹ significa
un resto alifático con 1 a 8 átomos de carbono, hidroxilo,
NR⁴R⁵, ciclohexilo, ciclopentilo, alcoxi con 1 a 4 átomos de
carbono, preferentemente CH₃ o COOR³, R² significa un resto
alifático con 1 a 8 átomos de carbono, un resto cicloalifáti-
co con 5 a 8 átomos de carbono, acetilo, benzilo, bencilo,
preferentemente hidrógeno o CH₃, R³ significa hidrógeno, un
resto alifático con 1 a 8 átomos de carbono o un resto aromá-
tico, tal como el resto fenilo, o un resto fenilo alifática-
mente sustituido, pudiendo el resto alifático llevar 1 - 4
átomos de carbono, R⁴, R⁵, en cada caso significan hidrógeno,
un resto alifático con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, ciclo-
hexilo o R⁴ y R⁵ juntos representan un resto alifático con 4
a 8 átomos de carbono.

De especial eficacia son los compuestos derivados
de pirrolidona-2, así, por ejemplo, 3-acetil-pirrolidona-2,
N-metil-3-acetil-pirrolidona-2, N-metil-3-oxalo-pirrolidona-2
y N-metil-3-etoxalil-pirrolidona-2.

Ejemplos de ácidos dicarboxílicos insaturados a emplear con preferencia, o de sus derivados, son el ácido maléico, o el anhídrido del ácido maléico y ácido fumárico. También se pueden emplear, por ejemplo, sin embargo, el ácido me
5 sacóico, citracóico, itacóico, o cloromaléico. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos alifáticamente saturados, aromáticos o cicloalifáticos o de sus derivados son el ácido ftálico o el anhídrido del ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hexa- o tetrahidroftálico o bien de sus anhídri
10 dos, ácido endometilentetrahidroftálico o su anhídrido, ácido succínico o bien anhídrido del ácido succínico y los ésteres y cloruros del ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico. Para obtener resinas de difícil inflamabilidad se pueden emplear, por ejemplo, ácido hexacloroendometilentetrahidroftáli
15 co (ácido Het), ácido tetracloroftálico o el ácido tetrabromo ftálico. Los poliésteres a emplear con preferencia contienen restos de ácido maléico, que pueden estar sustituidos hasta 25 moles-% por restos de ácido ftálico o ácido isoftálico. Co
20 mo alcoholes divalentes se pueden emplear aquellos que contienen 2 a 15 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, etilenglicol, propandiol-1,2, propandiol-1,3, dietilenglicol, dipro



pilenglicol, butandiol-1,3, butandiol-1,4, neopentilglicol, hexandiol-1,6, perhidrobisfenol y otros. Con preferencia se emplean etilenglicol, propandiol-1,2, dietilenglicol y dipropilenglicol. Otras modificaciones son posibles mediante la
5 incorporación de hasta 10 moles-%, referido al componente alcohol o bien ácido, de alcoholes mono- y polivalentes, tales como butanol, alcohol bencílico, ciclohexanol y alcohol tetrahidrofurfurílico, trimetilolpropano y pentaeritrita, así como por incorporación de ácidos monobásicos tales como ácido
10 benzoico, ácido terc.butilbenzoico, ácido oléico, ácido graso de aceite de linaza y ácido graso de ricino.

Los índices de acidez de los poliésteres deberán encontrarse entre 5 y 100, preferentemente entre 20 y 60, los índices OH entre 10 y 100, preferentemente entre 20 y 60,
15 las viscosidades se encontrarán entre 500 y 3000, preferentemente 700 y 2000 c poise, medida como solución al 65 % en peso en estireno a 20°C.

Como compuestos copolimerizables, en el sentido de la invención, son los compuestos insaturados usados en la
20 tecnología de los poliésteres, es decir, preferentemente los compuestos de vinilo α -sustituídos o los compuestos de alilo β -sustituídos, preferentemente el estireno; pero también, por ejemplo, los estirenos clorados en el núcleo, alqueni-
25 dos y alquilados, pudiendo los grupos alqueniilo o bien alquilo contener 1-4 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, viniltolueno, divinilbenceno, α -metilestireno, terc.butilestireno, cloroestirenos; ésteres de vinilo de los ácidos carboxí-
30 licos con 2 - 6 átomos de carbono, preferentemente acetato de vinilo; vinilpirrolidona, vinilpiridina, vinilnaftalina, vinilciclohexano, ácido acrílico y ácido metacrílico y/o sus

ésteres con 1-4 átomos de carbono en el componente alcohol, sus amidas y nitrilos, el anhídrido, semi- y diéster del ácido maléico con 1 - 4 átomos de carbono en el componente alcohol, las semi- y diamidas o las imidas cíclicas tales como

5 N-metilmaleinimida o N-ciclohexilmaleinimida; los compuestos de alilo tales como alilbenceno y alilésteres tales como acetato de alilo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, ftalato de dialilo, isoftalato de dialilo, fumarato de dialilo, carbonatos alílicos, carbonatos dialílicos, fosfato trialílico

10 y cianurato trialílico.

Como iniciadores de la polimerización son adecuados, por ejemplo, los peróxidos diacíclicos tales como peróxido diacetílico, peróxido dibenzoílico, peróxido di-p-clorobenzoílico, peróxido dilauroílico, los peroxiésteres, tales como

15 terc.butilperoxiacetato, terc.butil-peroxibenzoato, dicitclohexilperoxidicarbonato, los alquilperóxidos, tales como bis-(terc.butilperoxibutano), dicumilperóxido, terc.butilcumilperóxido, los hidroperóxidos tales como cumolhidroperóxido, terc.butilhidroperóxido, ciclohexanonhidroperóxido, metiletil

20 cetonhidroperóxido, los peróxidos cetónicos tales como ciclohexanonperóxido, acetilacetonperóxido o azoisobutirodinitrilo.

Además, como iniciadores de la polimerización son adecuados los conocidos fotosensibilizadores, especialmente del tipo de los derivados de la benzofenona y benzoina, por

25 ejemplo, los disulfuros aromáticos, 2-fenilacetofenonas, los sililéteres de los tetraaril-1,2-glicoles, los derivados del ácido γ,δ -difenilbutírico, las benzofenonas tiometiladas y halogenometiladas, los ácidos valerianicos derivados de la benzoina o bien de los benzoinéteres y sus sales, los compues

30 tos de benzoinaril- y -sililéter, tal y como se describen en

la patente alemana 1 233 594 y en las publicaciones alemanas
DOS 1 769 168, 2 164 482, 1 807 301, 2 155 000, 1 949 010,
2 022 507, 1 769 576, 1 902 051; preferentemente, sin embar-
5 go, los benzoínéteres de alcoholes primarios y secundarios,
de benzoínas sustituidas, de éteres y ésteres de benzoína,
tal y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones
alemanas DAS 1 902 930, 1 694 149 y en las publicaciones ale-
manas DOS 1 769 853 y 1 769 854.

Las masas de poliéster de la presente invención con-
10 tienen inhibidores de la polimerización conocidos, que evitan
una gelificación prematura sin controlar, y esto en las can-
tidades usuales, es decir, de 0,001 a 0,1 % en peso. Como ta-
les son adecuados los fenoles y los derivados de fenol, prefe-
rentemente los fenoles estéricamente impedidos, que en las
15 dos posiciones o con respecto al grupo hidróxi fenólico con-
tienen sustituyentes alcalinos con 1 - 6 átomos de carbono,
aminas, preferentemente arilaminas secundarias y sus deriva-
dos, quinonas, sales cúpricas de ácidos orgánicos, compuestos
de adición de haluros de Cu(I) a fosfitos, tales como, por
20 ejemplo, 4,4'-bis-(2,6-di-terc.butilfenol), 1,3,5-trimetil-
2,4,6-tris-(3,5-di-terc.butil-4-hidroxi-bencil)-benceno, 4,4'-
butiliden-bis-(6-terc.butil-m-cresol), 3,5-di-terc.butil-4-
hidroxi-bencil-fosfonato de dietilo, N,N'-bis-(β -naftil)-p-
fenilendiamina, N,N'-bis-(1-metilheptil)-p-fenilendiamina,
25 fenil-(β -naftilamina, 4,4'-bis-(α,α -dimetilbencil)-difenilami-
na, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc.butil-4-hidroxi-hidrocinaoíl)-
hexahidro-s-triazina, hidroquinona, p-benzoquinona, toluhidro
quinona, p-terc.butilpirocatequina, cloranilo, naftoquinona,
naftenato de cobre, octoato de cobre, Cu(I)Cl/trifenilfosfito,
30 Cu(I)Cl/trimetilfosfito, Cu(I)Cl/triscloroetilfosfito,

Cu(I)Cl/tripropilfosfito, p-nitrosodimetilanilina.

5 Como aceleradores E usuales entran en consideración los compuestos conocidos como eficaces, tales como los mercaptanos y los ácidos sulfínicos, por ejemplo, el dodecil-
10 y laurilmercaptano, ácido p-tolueno- y bencenosulfínico, así como las dialquilarilaminas, por ejemplo, dimetil- y dietil-anilina, que, en caso dado, pueden estar sustituidas en la posición p por restos fenilo, metilo, metoxi, hidroxilo o amino. Si estas aminas llevan grupos funcionales esterificables o copolimerizables, tales como, por ejemplo, la N,N-bis / β -hidroxietil/-anilina, entonces éstas se pueden incorporar también en el poliéster. Aceleradores preferentes son las sales de metal pesado de los ácidos carboxílicos, tales como, por ejemplo, los naftenatos y octoatos de vanadio, hierro,
15 manganeso, especialmente, sin embargo, de cobalto. Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de los aceleradores mencionados. Así se han acreditado en especial las combinaciones de aceleradores de sal de cobalto y dialquilarilaminas.

20 Los aceleradores adicionales F de la presente invención se obtienen según Chem. Ber. 90, 1290 (1957); ibid. 95, 2424, 2444 (1962), J. Chem. Soc. (London) (C) 1971, 999, Chem. Abstracts 52, 11904 f (1958) o en forma similar a estas prescripciones. Además de buena solubilidad en las resinas de poliéster tienen la ventaja especial de que, ya con reducidas
25 dosificaciones, tienen alta eficacia y, a pesar de su alta reactividad, no reducen apreciablemente la estabilidad al almacenamiento. No solamente acortan el tiempo hasta comenzar la segregación de parafina, sino que también la resistencia al estregado de la parafina se alcanza mucho antes.

30 Se ha descubierto que el endurecimiento de las masas

de poliéster de la presente invención se puede acelerar más aún mediante los aditivos conocidos en cantidades de un 0,1 a 10 % en peso, referido a la suma de los componentes A y B. Como tales aditivos son adecuadas las fosfinas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas terciarias con hasta 12 átomos de carbono por resto orgánico, tales como trifenilfosfina, triciclohexilfosfina, tri-n-butilfosfina, los fosfitos aromáticos con hasta 12 átomos de carbono por resto arilo, tales como trifenilfosfito, tri-(2-bifenil)-fosfito, especialmente, sin embargo, los compuestos de azufre orgánicos según la patente alemana 1 262 595, tales como tioéteres, por ejemplo, tiodiglicol.

El tiodiglicol se puede incorporar, por ejemplo, debido a sus grupos hidroxilo o bien carboxilo, también directamente en la resina de poliéster insaturada.

La adición de los aceleradores E y de los aceleradores adicionales F se efectúa, por regla general, en forma independiente. En el caso de una posibilidad de formación de complejo entre el acelerador adicional F y el acelerador E, especialmente cuando éste contiene cobalto como metal de transición, es, en la mayoría de los casos, ventajoso emplear el complejo, bien sea en forma aislada, bien sea como solución. Con la adición de los iniciadores de la polimerización C y los aceleradores E o bien aceleradores adicionales F comienza el endurecimiento. No es preciso mencionar que los iniciadores C y los aceleradores E, debido a peligro de explosión, no se pueden mezclar entre sí, sino que se han de agregar por separado a las resinas de poliéster.

Como ulteriores aditivos entran en consideración, por ejemplo, agentes evitadores del enverdecimiento, tales co

mo ácido fosfórico, fosfato de mono-n-butilo, fosfato de di-n-butilo.

5 Los ejemplos a continuación explican el objeto de la invención. Las partes indicadas a continuación son partes en peso; las indicaciones de porcentos se efectúan en % en peso.

Ejemplos

Resina de poliéster I:

10 797 partes de propandiol-1,2, 608 partes de anhídrido de ácido maléico y 562 partes de anhídrido de ácido ftálico se hacen reaccionar bajo atmósfera de nitrógeno a 180°C hasta alcanzar un índice de acidez de 45. Una solución al 65 % de este poliéster en estireno tenía una viscosidad de 1350 cP, medido a 20°C.

15 55 partes del poliéster obtenido se disolvieron en 45 partes de estireno y se estabilizó con 0,01 partes de toluhidroquinona.

Resina de poliéster II:

20 765 partes de propandiol-1,2, 54 partes de tiodiglicol, 608 partes de anhídrido de ácido maléico y 562 partes de anhídrido de ácido ftálico se hacen reaccionar a 180°C bajo atmósfera de nitrógeno hasta alcanzar un índice de acidez de 48. Una solución al 65 % de este poliéster en estireno tenía una viscosidad de 1420 cP, medido a 20°C.

25 El poliéster así obtenido se diluyó en estireno y se estabilizó como descrito para la resina de poliéster I.

Ejemplo 1

En cada caso 100 partes de poliéster I se mezclaron con 0,03 partes de cobalto en forma de una solución de octoato de cobalto en tolueno con 2,2 % de contenido metálico, 0,1 partes de parafina (p.f. 51-53°C) en forma de una solución al 10 % en tolueno y con los aceleradores adicionales mencionados en la tabla 1. Las mezclas se aplicaron con un aparato aplicador en un espesor de capa de película húmeda de aproximadamente 500 u sobre placas de vidrio, que previamente se imprimaron con 100 g/m² de imprimación activa. La imprimación activa se compone de 30 partes de nitrocelulosa (húmeda con butanol), 80 partes de acetato de etilo; 45 partes de acetato de butilo, 60 partes de tolueno; 20 partes de polvo de peróxido ciclohexanónico (al 90 %) y 8 partes de pasta de peróxido ciclohexanónico (al 50 %)

Tabla 1:

Aceleradores adicionales según la invención:	% referidos a la resina de poliéster I	Comienzo de la segregación de parafina /Min/
N-metil-3-etoxalil-pirrolidona-2	0,5	13
N-metil-3-oxalo-pirrolidona-2	0,5	13
N-metil-3-acetil-pirrolidona-2	0,5	13
3-acetil-pirrolidona-2	0,5	14

Aceleradores conocidos

	ningún aditivo (Standard)	-	27
	Acetoacetato de etilo	0,5	25
	Acetoacetato de glicol	0,5	24
5	Acetilacetona	0,5	21
	Triacetilmetano	0,5	25
	N-bencilamida de ácido acetoacético	0,5	17
	2-acetilciclopentanona	0,5	17

Ejemplo 2:

10 Se repitió el ejemplo 1, sustituyendo los aceleradores adicionales de la tabla 1 por los indicados en la tabla 2.

Tabla 2:

15	Aceleradores adicionales según la invención en % referido a la resina de poliéster I	Compuestos orgánicos de fósforo o bien de azufre en % referido a la resina de poliéster I	Comienzo de la segregación de parafina [Min.]
20	N-metil-3-etoxalil-pirrolidona-2 0,5	Trifenilfosfite 0,3	10
	" 0,5	Tiodiglicol 0,3	11
	" 0,5	Trifenilfosfina 0,3	12
25	N-metil-3-acetil-pirrolidona-2 0,5	Trifenilfosfite 0,3	12
	α -etoxalil- γ -butirolactona 0,5	Tiodiglicol 0,3	12

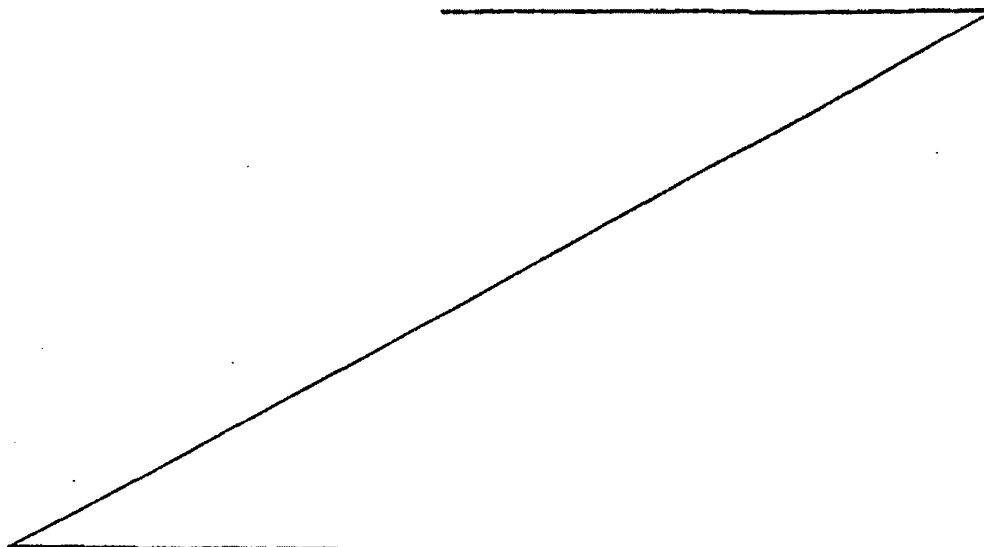
Ejemplo 3:

Se repitió el ejemplo 1, sustituyéndose la resina de poliéster I por la resina de poliéster II y los aceleradores adicionales de la tabla 1 por los indicados en la tabla 3.

Tabla 3:

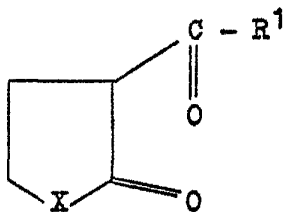
Aceleradores adicionales de la invención en % referido a la resina de poliéster II	Comienzo de la segregación de parafina/Min/
N-metil-3-etoxialil-pirrolidona-2 0,5	9
N-metil-3-oxalo-pirrolidona-2 0,5	11
α -acetil- γ -butirolactona 0,5	12
α -etoxalil- γ -butirolactona 0,5	13
3-etoxalil-1-tia-ciclopentanona-2 0,5	12

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1^a.- Procedimiento para la obtención de masas de moldeo y de revestimiento de poliéster, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) calentar lentamente a unos 180° C, ácidos dicarboxílicos alfa,beta-etilénicamente insaturados, o sus derivados formadores de ésteres, en caso dado en presencia de hasta 90 moles-% de como mínimo un ácido dicarboxílico libre de grupos alifáticos etilénicamente insaturados, o sus derivados formadores de ésteres; (b) extraer el agua de condensación disociada, por arrastre con una corriente de gas inerte; (c) diluir un 20 - 90 % en peso del poliéster así obtenido con un 80 - 10 % en peso de compuestos copolimerizables; (d) diluir, o bien dispersar, en esta resina de poliéster insaturada, de 0,1 a 8 % en peso de iniciadores de la polimerización, de 0,001 a 0,1 % en peso de inhibidores de la polimerización, de 0,001 a 0,5 % en peso de aceleradores, de 0,05 a 5 % en peso de acelerador adicional y, en caso dado, de 0,01 a 1 % en peso de parafina o sustancias ceras, empleándose como acelerador adicional un compuesto de fórmula:



donde X significa O ó S, preferentemente NR², R¹ significa un resto alifático con 1 a 8 átomos de carbono, hidroxilo, NR⁴R⁵, ciclohexilo, ciclopentilo, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente CH₃ ó COOR³, R² significa un resto alifático con 1 a 8 átomos de carbono, un resto cicloalifáti

co con 5 a 8 átomos de carbono, acetilo, benzilo, bencilo, preferentemente hidrógeno o CH_3 , R^3 significa hidrógeno o un resto alifático con 1 a 8 átomos de carbono, o un resto aromático, tal como un resto fenilo o un resto fenilo alifáticamente sustituido, pudiendo mostrar el resto alifático 1 - 4 átomos de carbono, R^4 y R^5 significan hidrógeno, un resto alifático con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, ciclohexilo o R^4 y R^5 juntos forman un resto cicloalifático con 4 a 8 átomos de carbono.

2ª.- Procedimiento para la obtención de masas de moldeo y de revestimiento de poliéster, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 5 ABR 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEBO Y PUECO

Por el Firmado: L. Gaeja Fernández

