



10 ES	11 21 22	NUMERO 463031 FECHA DE PRESENTACION 09.10.1976	10 A1
-------	----------------	---	-------

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO P 26 45 657.5	9 de Octubre de 1976	República Federal Alemana

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

54 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIÉSTERES PARA RESINAS DE POLIÉSTER INSATURADAS; SECADORAS AL AIRE

71 SOLICITANTE (ES) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES) Dr. Bernhard Hess y Dr. Klaus Kraft

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE Gomez-Acebo

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

20 JUN. 1978

La presente invención se refiere a la obtención de poliésteres α, β -etilénicamente insaturados que son adecuados como base para resinas de poliéster insaturadas, secadoras al aire, en un procedimiento de condensación en fusión de clase especial.

5 Los resinas de poliéster insaturadas, secadoras al aire ya son conocidas (Publicación alemana DAS 1 129 688, 14 94 010, patente alemana 14 94 437, publicación alemana DOS 19 56 284).

Se trata aquí de resinas de poliéster cuyo poliéster además de ácidos dicarboxílicos α, β -etilénicamente insaturados y al-
10 coholes divalentes tiene condensados grupos éter β, γ -etilénicamente insaturados, por ejemplo, a través de glicidiléter o trimetilolpropan-dialiléter. Según la publicación alemana DAS 14 94 437 estos poli-
ésteres se pueden obtener según el procedimiento de condensación en fusión o azeotrópica a 140 - 200°C.

15 Por J. Schreibers "Chemie und Technologie der künstlichen Harze", tomo I, Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1961, pág. 568 se conoce que para el desarrollo de las esterificaciones es ventajoso un medio ácido, por lo que se recomienda rete-
ner primeramente una pequeña parte del alcohol divalente y agregarle
20 solo hacia el final de las operaciones.

Los tiempos de compás en los trenes de lacado dependen directamente de los tiempos de secado de las lacas empleadas, es decir, de la reactividad de los aglutinantes de las lacas. Existe naturalmente una necesidad de elevar la reactividad de los aglutinantes secado-
25 res al aire y con ello reducir mas aún los tiempos de compas, pero naturalmente sin perjudicar la dureza de los revestimientos endurecidos, y lograr así mayores rendimientos de lacado.

Se ha descubierto ahora sorprendentemente que se forman resinas de poliéster insaturadas, secadoras al aire, con una reactividad comparativamente mayor, si primeramente se prepara un con-
30

densado poliéster conteniendo grupos carboxilo, que esté libre de grupos éter β, γ -etilénicamente insaturados y éste a continuación se hace reaccionar con éteralcohol β, γ -etilénicamente insaturado.

Objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de resinas de poliéster insaturadas, secadoras al aire, de

- a) ácidos dicarboxílicos α, β -etilénicamente insaturados o sus anhídridos,
- b) alcoholes divalentes, que estén libres de agrupaciones éter β, γ -etilénicamente insaturado,
- c) éter alcoholes β, γ -etilénicamente insaturados y, en caso dado,
- d) ácidos dicarboxílicos aromáticos, alicíclicos o alifáticos saturados, o sus anhídridos,
- e) ácidos monocarboxílicos y
- f) alcoholes mono-, tri- ó tetravalentes,

caracterizado porque bajo desdoblamiento de oxígeno a $140 - 220^{\circ}$; preferentemente $180 - 210^{\circ}\text{C}$, los componentes a, b y, en caso dado, d, e y f se hacen reaccionar a un precondensado de poliéster con un índice de acidez superior a 70, preferentemente superior a 80, y un número hidroxilo (determinado por acetilación) inferior a 40, preferentemente inferior a 30 y entonces en este precondensado se condensa el componente c a $140 - 200^{\circ}\text{C}$, preferentemente $140 - 180^{\circ}\text{C}$.

Como la reactividad de los poliésteres de la presente invención depende del número de los grupos éter β, γ -etilénicamente insaturados por unidad en peso de poliéster, se puede, mediante la incorporación de los éteralcoholes monovalentes correspondientes, que contienen como mínimo dos restos éter β, γ -etilénicamente insaturados, lograr la máxima reactividad.

Otro objeto de la invención son los poliésteres obtenidos según este procedimiento.

Se recomienda esterificar en la primera etapa hasta

que él índice de acidez ya no baje apreciablemente. Las proporciones molares de los distintos componentes para la primera etapa se seleccionarán de manera que trabajando de esta manera se alcancen un índice de acidez superior a 70, preferentemente superior a 80 y un número hidroxilo inferior a 40, preferentemente inferior a 30.

En interés de un producto final altamente reactivo es además ventajoso, al emplear ácido maléico o anhídrido de ácido maléico, no terminar la primera etapa de reacción hasta que se aproximadamente un 100 % del maleinato se hayan transpuesto a fumarato.

La cantidad del éteralcohol β, γ -etilenicamente insaturado empleado en la segunda etapa de reacción puede oscilar entre un amplio margen, ya que el éteralcohol no solo se incorpora en la molécula del poliéster por esterificación de sus grupos hidroxilo sino también por otras reacciones ulteriores aún sin aclarar (véase la patente alemana 14 94 437). Se puede emplear sin más el triple de la cantidad equivalente de éteralcohol, referido al índice de acidez del precondensado ácido. Para evitar hacia finales de la condensación una subida incontrolablemente alta de la viscosidad (peligro de gelificación!) es conveniente terminar la condensación a temperatura escalonadamente reducida. Así se puede reducir arbitrariamente la velocidad de reacción de manera que se puedan vigilar mejor tanto el índice de acidez como la viscosidad.

El producto final poliéster deberá contener como mínimo 0,1 mol de grupos éter β, γ -etilénicamente insaturado y 0,2 moles de grupos dicarboxilato α, β -etilénicamente insaturado por 100 g de poliéster insaturado.

Las resinas de poliéster secadoras al aire a base de los poliésteres insaturados obtenidos según la presente invención se destacan por ventajas especiales: en comparación con las resinas a base de los poliésteres fabricados en una sola etapa presentan un

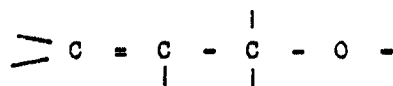
tiempo de secado considerablemente mas corto a temperatura ambiente
Los revestimientos fabricados de estas resinas de poliéster son con-
siderablemente mas duros que los lacados de resinas de poliéster seca-
doras al aire convencionales. Estos hallazgos resultan sorprendentes,
5 ya que según un procedimiento de condensación en fusión de dos etapas
similar, esto es la formación de un precondensado de ácido dicarboxí-
lico α, β -etilénicamente insaturado o bien de su anhídrido y éter-
alcohol β, γ -etilénicamente insaturado y ulterior esterificación de
este precondensado con alcohol divalente, no es posible obtener poli-
10 ésteres secadores al aire utilizables: o bien gelifica prematuramente
el precondensado o bien se ha de esterificar a temperaturas extrema-
damente bajas tan cuidadosamente que se precisan tiempos de esterifi-
cación muy largos y, por lo tanto, resultan malos rendimientos volu-
men/tiempo y además se obtienen productos de baja calidad.

15 Como componente a) son adecuados los ácidos dicarbo-
xílicos α, β -etilénicamente insaturados, por regla general con 4 ó
5 átomos de carbono, o sus anhídridos, tal como, por ejemplo, ácido
maléico o anhídrido de ácido maléico, y ácido fumárico. Sin embargo,
también se pueden emplear, por ejemplo, el ácido mesacoico, ácido
20 citraoico, ácido itacoico o ácido cloromaléico.

Como componente b) son adecuados los alcoholes diva-
lentes por regla general con 2 a 8 átomos de carbono. Como alcoholes
divalentes se pueden emplear etilenglicol, propandiol-1,2, propandiol-
1,3, dietilenglicol, dipropilenglicol, tri- y tetraetilenglicol, butan-
25 diol-1,3, butandiol-1,4- neopentilglicol, hexandiol-1,6, bisfenol bis-
oxalquilado, perhidrobisfenol y otros. Con preferencia se emplean
etilenglicol, propandiol-1,2, butandiol-1,3, dietilenglicol, dipro-
pilenglicol y neopentilglicol.

Los éteralcoholes β, γ -etilénicamente insaturados
30 c) contienen además de como mínimo un grupo hidroxilo capaz de esteri-

ficación, como mínimo uno, preferentemente como mínimo dos res-
tos éter β, γ -etilénicamente insaturados de fórmula



Etera_lcoholes adecuados c), que por regla general contienen 6 a 20
5 átomos de carbono, son, por ejemplo, alil-, metalil-, etalil-, clor-
alil-, crotil-, metilvinilcarbinol- ó buten(2,3)-diol-1,4-éster, tal
como alcohol alílico, metalílico, etalílico o cloroalílico oxetilado
u oxopropilado, glicerín-mono- ó -dialiléter, trimetiloletan-mono- ó
-dimetaliléter, trimetilolpropan-mono- ó -dietaliléter, 1,3,5-hexan-
10 triol-mono- ó -dicloroaliléter, 3,3-dimetilol-butanol(2)-mono- ó
-dicrotiléter, pentaeritrito-mono-, -di- ó -trialiléter, trimetilol-
propanmetilvinil-carbiniléter, buten(2,3)-diol-1,4-mono- ó -dioxi-
etiléter, tetrametilolciclohexanol-tetraaliléter, buten(2,3)-diol-1,4-
monoaliléter, ésteres mixtos tales como trimetilolpropan-mono-alil-mono-
15 crotiléter y pentaeritrito-mono- ó -dialil-mono-benciléter.

Como componente d) entran en consideración los ácidos
dicarboxílicos aromáticos y cicloalifáticos, por regla general con 8
a 10 átomos de carbono, así como los ácidos dicarboxílicos alifáti-
cos saturados, por regla general con 4 a 10 átomos de carbono, o sus
20 anhídridos.

Ejemplos de los ácidos dicarboxílicos aromáticos, ci-
cloalifáticos y alifáticos saturados a emplear, o sus derivados, son
el ácido ftálico o el anhídrido del ácido ftálico, ácido isoftálico,
ácido tereftálico, ácido hexa- o tetrahidroftálico o bien sus anhídri-
25 dos, ácido endometilentetrahidroftálico o su anhídrido, ácido succíni-
co o bien anhídrido de ácido succínico y ésteres y cloruros de ácido
succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico. Para ob-
tener resinas de difícil inflamación se pueden emplear, por ejemplo,
ácido hexacloroendometilentetrahidroftálico (ácido het), ácido tetra-

cloroftálico ó ácido tetrabromoftálico. Como componente d) también son adecuados los productos de adición de ácido maléico a dicloropentadieno o terpenos.

5 Ulteriores modificaciones son posibles mediante la incorporación hasta 10 moles-%, referido al componente alcohol o bien ácido, de alcoholes mono-, tri- o tetraelementes f) con 1 - 6 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, butanol, isooctanol, alcohol alílico, alcohol bencílico, ciclohexanol y alcohol tetrahidrofurfurílico, trimetilolpropano, glicerina y pentaeritrita, así como ácidos 10 monobásicos, tal como ácido benzoico, ácido acrílico o ácido metacrílico.

 Los pesos moleculares M_n , medidos como promedio numeral, de los poliésteres secadores al aire se encuentran generalmente entre unos 500 y 5000, preferentemente entre unos 1000 y 3000 15 (medido osmométricamente por presión de vapor en dioxano y acetona; con valores diferenciados se considera el inferior como el correcto).

 Para evitar las resinas de poliéster de una polimerización prematura indeseada se recomienda agregar ya durante la preparación 0,001 hasta 0,1 partes, referido a 100 partes en peso de mezcla 20 de poliéster insaturado y monómeros copolimerizables, inhibidores de la polimerización o antioxidantes. Agentes auxiliares adecuados de esta clase son, por ejemplo, los fenoles o derivados del fenol, preferentemente los fenoles estéricamente impedidos que en ambas posiciones orto con respecto al grupo hidroxifenólico contienen sustituyentes de alquilo con 1 - 6 átomos de carbono, aminas, preferentemente 25 arilaminas secundarias y sus derivados, quinonas, sales de cobre de ácidos orgánicos, compuestos de adición de haluros de cobre(I) a 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, 30 4,4'-butiliden-bis-(6-terc.butil-m-cresol), 3,5-di-terc.butil-4-hi-

droxi-bencil-fosfonato de dietilo, N,N'-bis-(β -naftil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis-(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, fenil- β -naftilamina, 4,4'-bis-(α , α -dimetilbencil)-difenilamina, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc. butil-4-hidroxi-hidroxinnamoil)-hexahidro-s-triazina, hidroquinona, p-benzoquinona, toluhidroquinona, trimetilhidroquinona, 3,5-di-terc. butilhidroquinona, 2,6-di-terc. butilhidroquinona, 3,5-dibutilquinona, p-terc. butilpirocatequina, cloranilo, bromanilo, naftoquinona, naftenato de cobre, octoato de cobre, Cu(I)Cl/trifenilfosfito, Cu(I)Cl/trimetilfosfito, Cu(I)Cl/triscloroetil-fosfito, Cu(I)Cl/tripropilfosfito, p-nitrosodimetilanilina. Otros estabilizadores adecuados se describen en "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), 4a edición, tomo XIV/1, págs. 433 - 452, 756, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961.

Las resinas obtenidas a base de los poliésteres de la presente invención poseen en general las propiedades secadoras al aire de las resinas de poliéster insaturadas conteniendo restos éter β , γ -etilénicamente insaturado y por lo tanto se pueden disolver en disolventes inertes y, en caso dado, mezclar con los secadores usuales para la obtención de lacas oxidativamente secadoras. Pero también se pueden copolimerizar con monómeros de vinilo o bien vinilideno polimerizables radicalmente a materiales sintéticos homogéneos, insolubles e infundibles.

Como compuestos de vinilo y vinilideno copolimerizables son adecuados los compuestos insaturados usuales en tecnología de los poliésteres que llevan preferentemente grupos vinilo α -sustituidos ó grupos alilo β -sustituidos, preferentemente estireno; pero también, por ejemplo, los estirenos clorados en el núcleo y alquilados o bien alquenilados en el núcleo, pudiendo los grupos alquilo contener 1 - 4 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, viniltolueno, divinilbenceno, α -metilestireno, terc. butilestireno, cloroestirenos, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos con 2 - 6 átomos de carbono,

preferentemente acetato de vinilo, vinilpiridina, vinilnaftalina, vinilciclohexano, ácido acrílico y ácido metacrílico y/o sus ésteres (preferentemente éster de vinilo, de alilo y de metalilo) con 1 - 4 átomos de carbono en el componente alcohol, sus amidas y nitrilos, anhídrido de ácido maléico, sus semi- y diésteres con 1 - 4 átomos de carbono en el componente alcohol, semi- y diamidas, o imidas cíclicas, tales como N-metilmaleinimida ó N-ciclohexilmaleinimida; los compuestos alílico, tales como alilbenceno y alilésteres, tal como acetato de alilo, ftalato de dialilo, isoftalato de dialilo, fumarato de dialilo, carbonatos alílicos, carbonatos dialílicos, fosfato trialílico y cianurato trialílico.

Las resinas de poliéster contienen por regla general 30 - 80 partes en peso de poliéster y 70 - 20 partes en peso de compuestos de vinilo o de vinilideno copolimerizables.

La copolimerización se puede iniciar según procedimientos conocidos, por ejemplo, por radiación con rayos electrónicos sin ulteriores aditivos; después de agregar fotoiniciadores, tales como por ejemplo, benzoina o sus éteres y aquellos que se describen en la publicación alemana DOS 24 29 527, por irradiación con luz UV; después de agregar peróxidos por calentamiento a temperatura de descomposición del peróxido; después de agregar peróxidos por la mezcla de aceleradores, tales como por ejemplo, sales de cobalto, vanadio, manganeso o hierro o aminas aromáticas a temperatura ambiente.

Los copolímeros son también en las superficies que están en contacto con el aire duras e insolubles, también cuando el endurecimiento se efectúa después de la catálisis correspondiente a temperatura ambiente. Tales soluciones de los poliésteres insaturados de la presente invención en monómeros de vinilo o bien vinilideno copolimerizable son por lo tanto especialmente adecuadas para la obtención de revestimientos de laca y masas de aplicación a espátula que

secan en la superficie e, independientemente del grosor de la capa, tambien las capas mas bajas.

Este ventaja de la calidad resulta sorprendente ya que los poliésteres insaturados obtenidos según el procedimiento de condensación de dos etapas según la presente invención muestran las mencionadas ventajas en comparación con los obtenidos en una sola etapa tanto a base de anhídrido de ácido maléico como también a base de ácido fumárico, es decir, las ventajosas propiedades se logran por el procedimiento de condensación de dos etapas y no solo por un contenido lo mas alto posible de fumarato en el poliéster insaturado que se produce por una transposición lo mas cuantitativa de maleinato a fumarato o directamente por el empleo de ácido fumárico.

A las soluciones de laca de la presente invención se le pueden agregar también ésteres de celulosa, tales como por ejemplo acetatos, propionatos, butirados de celulosa, o sus ésteres mixtos, para mejorar la lisura de la superficie o acortar el tiempo de secado asi como también agentes de tixotropización y alisadores, pigmentos y materiales de carga.

Además, las mismas resinas de poliéster de la presente invención o en mezcla con monomeros de vinilo radicalmente polimerizables se pueden elaborar, en caso dado con materiales de carga y de fibras, a masas de aplicación por espátula, resinas de colada o masas de prensado, que se pueden endurecer según los procedimientos usuales. A las masas se le pueden agregar también para evitar el encojimiento o merma generalmente conocido que se presenta en el endurecimiento, aditivos reductores de la merma. así llamados "low-profile-additive", tales como polimeros termoplasticos, policondensados o compuestos de poliadición.

Los ejemplos a continuación, así como los ejemplos comparativos ilustran la invención.

Ejemplos

Las partes citadas a continuación son partes en peso, las indicaciones de porcentos significan % en peso. Las mediciones de viscosidad se efectuaron en soluciones al 60 % en estireno estabilizado con un 0,1 % de terc.butilpirocatequina según 4 DIN 53 211. En todos los ejemplos y ejemplos comparativos se evita durante el proceso de esterificación la entrada de aire mediante la conducción a través de la mezcla de reacción de una corriente de nitrógeno. La esterificación se efectúa en un recipiente provisto de agitador con refrigerador descendente según el procedimiento de condensación en fusión.

A. Procedimiento de esterificación en dos etapas (según la invención)

Después de pesar los componentes de esterificación de la 1ª etapa se calienta, después de desplazar el aire por nitrógeno, bajo agitación rápidamente a 150°C y después se eleva la temperatura en el transcurso de 2 horas a 210°C. Después de 3 horas a 210°C ya no se aprecia ninguna caída del índice de acidez (índice de acidez unos 90). Se enfría a 180°C y se agregan los componentes de esterificación de la segunda etapa, inclusive la toluhidroquinona, bajo exclusión de aire. Se sigue condensando a 180°C hasta que con un índice de acidez de unos 32 la viscosidad corresponda a un tiempo de salida de 30 seg. (DIN 53 211), después a 165° hasta que con un índice de acidez de unos 29 la viscosidad corresponda a un tiempo de salida de 40 seg. y después a 150°C hasta que con un índice de acidez de unos 28 la viscosidad corresponda a un tiempo de salida de 50 seg. Se enfría entonces lo mas rápidamente posible a 100°C y el poliéster se disuelve al 65 % en estireno.

B. Procedimiento de esterificación en una sola etapa (Ejemplos comparativos)

Después de pesar todos los componentes de la esterificación, inclusive la toluhidroquinona, se calienta, después de desplazar el aire por nitrógeno, bajo agitación, rápidamente a 150°C, se mantiene durante 1 hora a 150°C y después se aumenta la temperatura en 10°C por hora hasta 180°C. A partir de 180°C el modo de trabajo es idéntico a la segunda parte del procedimiento de esterificación de dos etapas. El poliéster se disuelve al 65 % en estireno.

T a b l a 1

Ejemplos	1	2	3	4
10 Modo de trabajo (nº de etapas)	2	1 (comparación)	2	1 (comparación)
Anhidrido de ácido maléico	1862	1862	-	- g
Acido fumárico	-	-	2204	2204 g
15 Anhidrido de ácido ftálico	148	148	148	148 g
Etilenglicol	1178	1240	1178	1265 g
Etilenglicol	62	-	87	- g
20 Trimetilolpropandi-aliléter	1284	1284	1284	1284 g
Toluidroquinona	0,834	0,834	0,834	0,834
<u>Indices de características de los poliésteres</u>				
Indice de acidez (mg KOH/g)	28	26	28	28
25 Indice OH (mg KOH/g)	74	75	71	73
Tiempo de salida , seg. al 60 % DIN 53 211, copa DIN-4	51	51	53	53

De las soluciones estirénicas de los poliésteres de la presente invención se preparan películas de laca de la manera siguiente:

En cada caso 8,35 g de las soluciones de poliéster

al 65 % en estireno se diluyen con 1,65 g de estireno. Las soluciones se mezclan con un 4 % de un hidroperóxido de ciclohexanona al 50 % y un 1 % de una solución al 20 % de octoato de cobalto (2,2 % de Co) en tolueno y con un aparato estirador de películas se estiran capas de 300 μ de espesor sobre placas de vidrio. La temperatura durante el secado de la película asciende a 24°C.

El tiempo que tarda la película en estar libre de pegajosidad en la superficie, así como las durezas al péndulo de la películas (24 horas después de su estirado) se han resumido en la tabla 2. Demuestran claramente las ventajas de los poliésteres obtenidos según el procedimiento de esterificación de dos etapas según la presente invención en comparación con los poliésteres comparativos de una sola etapa.

T a b l a 2

Películas del ejemplo	1	2	3	4
Libre de pegajosidad (horas)	7	8,5	7	8,5
Dureza al péndulo (seg)	92	74	108	91

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.- Procedimiento para la obtención de poliésteres para resinas de poliéster insaturadas, secadoras al aire, de

5 a) ácidos dicarboxílicos α, β -etilénicamente insaturados, o de sus anhídridos,

b) alcoholes divalentes, que están libres de agrupaciones éter β, γ -etilénicamente insaturadas,

c) eteralcoholes β, γ -etilénicamente insaturados y, en caso dado,

10 d) ácidos dicarboxílicos aromáticos, alicíclicos o alifáticos saturados, o sus anhídridos

e) ácidos monocarboxílicos y

f) alcoholes mono-, tri- o tetravalentes,

caracterizado porque bajo exclusión de oxígeno a 140 - 220° los componentes a), b) y en caso dado d), e) y f) se hacen reaccionar a un

15 precondensado de poliéster con un índice de acidez superior a 70 y un número hidroxilo (determinado por acetilación) inferior a 40 y solo en este precondensado se condensa el componente c) a 140 - 200°C

2.- Procedimiento para la obtención de poliésteres para resinas de poliéster insaturadas, secadoras al aire, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 7 OCT. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GÓMEZ ACEBO Y ROMBO

p. p. Firmador J. Suarez Diaz