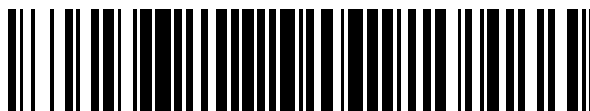


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 128**

51 Int. Cl.:
C07D 301/30 (2006.01)
C07D 303/16 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01)
C09D 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08774262 .3**
96 Fecha de presentación: **24.06.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2170855**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.04.2010**

54 Título: **Ésteres glicídlicos de ácido alcanico de C10 y su uso**

30 Prioridad:
28.06.2007 EP 07111275

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.10.2012

73 Titular/es:
BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DE

72 Inventor/es:
GUMLICH, KAI;
MERTEN, ROLAND;
HENNINGSEN, MICHAEL;
SCHÄFER, MARTIN;
TELES, JOAQUIM, HENRIQUE y
MOHR, BERNHARD

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 389 128 T3

DESCRIPCIÓN

Ésteres glicidílicos de ácido alcanoico de C10 y su uso

Descripción

5 La presente invención hace referencia a ésteres glicidílicos de ácido 2-propilheptanoico, 4-metil-2-propilhexanoico o su mezcla (denominados de manera abreviada como ésteres glicidílicos).

Debido a sus propiedades físicas y químicas los ésteres glicidílicos tienen múltiples posibilidades de uso. Se usan, por ejemplo, como diluyentes reactivos para poliacrilatos, poliésteres o sistemas epóxicos; son adecuados como auxiliares de dispersión, por ejemplo para pigmentos o se emplean como productos intermedios en síntesis, principalmente para la modificación de oligómeros y polímeros. Principalmente se conocen ésteres glicidílicos de 10 ácido alcanoico de C10, por ejemplo ésteres glicidílicos del ácido versático, tal como pueden conseguirse bajo el nombre comercial Cadura® E 10 de Shell o ésteres glicidílicos del ácido neodecanoico como pueden obtenerse bajo la denominación Glydextx® de Exxon.

15 Agnieszka Bukowska et al., J. Chem. Technol Biotechnol 74 ; 1145-1148 (1999) describen la preparación de ésteres glicidílicos mediante la reacción de los ácidos carboxílicos correspondientes con epíclorhidrina en presencia de sales de cromo (II) y cierre de anillo subsiguiente para formar el éster glicidílico usando acetonitrilo y carbonato de potasio. El producto se purifica mediante destilación.

La US 6433217 revela la preparación de ésteres glicidílicos ramificados en el átomo de C alfa, principalmente ésteres del ácido versático, mediante reacción del ácido carboxílico con epíclorhidrina en presencia de un catalizador, una adición subsiguiente de un hidróxido de metal alcalino y procesamiento por destilación.

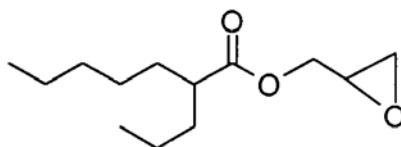
20 En el mercado son conocidos los usos de los ésteres glicidílicos como diluyentes reactivos o agentes de dispersión, por ejemplo para pigmentos o para la modificación de polímeros mediante reacción análoga a la polimérica. EP 1042 402 describe, por ejemplo, un uso en composiciones de recubrimiento.

Existe una demanda de ésteres glicidílicos alternativos con propiedades de aplicación industrial tan buenas como sea posible y una preparación lo más sencilla y más económica posible.

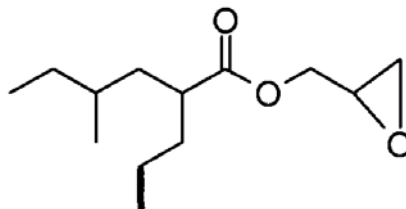
25 Por consiguiente se han hallado los arriba definidos ésteres glicidílicos y su uso. También ha sido hallado un método para su preparación.

Los ésteres glicidílicos y su preparación

Los ésteres glicidílicos de la invención son ésteres glicidílicos del ácido 2-propilheptanoico de la fórmula



30 o ésteres glicidílicos del ácido 4-metil-2-propilhexanoico de la fórmula



o una mezcla de los mismos.

Los ésteres glicidílicos de la invención son líquidos a 1 bar, 21 °C.

35 Ésteres glicidílicos del ácido 2-propilheptanoico, ésteres glicidílicos del ácido 4-metil-2-propilhexanoico o una mezcla de los dos se obtienen fácilmente mediante dimerización de pentenos y oxidación subsiguiente, tal como se describe en DE-A 102 39 134. En la dimerización del penteno generalmente se produce una mezcla de 2-propilhepteno y 4-metil-2-propilhexeno. La mezcla puede procesarse y los compuestos puros pueden oxidarse para producir ácidos carboxílicos y seguir usándose.

40 En general no existe ninguna necesidad de esto porque ambos ácidos carboxílicos y ambos ésteres glicidílicos derivados de los mismos son adecuados para los otros usos en el contexto de esta invención. Por lo tanto,

preferentemente la mezcla se oxida para producir la mezcla de ácidos carboxílicos sin separar los alquenos. En la dimerización y subsiguiente oxidación pueden producirse otros productos secundarios, por ejemplo ésteres de ácido fórmico, como el éster 1-propil-hexílico de ácido fórmico o éster 3-metil-1-propil-pentílico de ácido fórmico, mezclas de nonanol o 6-metil-octan-4-ol y ácido fórmico; no es necesaria una separación de estos subproductos antes de la preparación y utilización de los ésteres glicídicos.

La cantidad de esos subproductos es sin embargo preferiblemente menor a 20 partes en peso, principalmente menor a 10 partes en peso, particularmente preferible menor a 5 partes en peso en 100 partes en peso de ácido 2-propilheptanoico, ácido 4-metil-2-propilhexanoico o su suma en peso.

Particularmente preferible los ésteres glicídicos de la invención son una mezcla de éster glicídico de ácido 2-propilheptanoico y de ácido 4-metil-2-propilhexanoico.

Particularmente preferible, la fracción de ambos compuestos aquí es de 1 a 99 % en peso de ésteres glicídicos de ácido 2-propilheptanoico 1 a 99 % en peso de ésteres glicídicos de ácido 4-Metil-2-propilhexanoico, en cuyo caso el dato porcentual se refiere a la suma de ambos. Particularmente preferible, la mezcla consiste de 10 a 90, principalmente 20 a 80 % en peso de ésteres glicídicos de ácido 2-propilheptanoico y 10 a 90, principalmente 20 a 80 % en peso de ésteres glicídicos de ácido 4-metil-2-propilhexanoico.

Como método para la preparación de los ésteres glicídicos de la invención se consideran, por ejemplo, los siguientes métodos:

El método descrito en DE-A 2107084 de transesterificación de ésteres metílicos de ácido carboxílico con acetato o propionato de glicidilo con metilato de sodio o hidróxido de amonio como catalizadores; el acetato de metilo producido se retira por destilación.

Una reacción de ácido carboxílico con una mezcla en ebullición de epiclorhidrina (exceso molar de 2,5 veces) y carbonato de sodio (0,5 mol respecto del ácido). Según DE-A 2446944. En el separador de agua se separa agua de reacción y epiclorhidrina. La epiclorhidrina se recicla. Cuando toda el agua se haya retirado, se efectúa la adición de cloruro de trietilbencilamonio, después se revuelve a 110-115°C y después de la filtración (NaCl) se procesa por medio de la destilación.

Otros método es la esterificación de ácidos carboxílicos con glicidol con carbodiimidas (por ejemplo DCC) como agentes de acilación y piridinas (por ejemplo DMAP) como catalizadores según EP-A 0697018. Se retira urea por medio de filtración, el catalizador se retira con un intercambiador de iones ácido. Con ácido acético al 50 % se destruye la carbodiimida residual. El solvente se retira al vacío. El producto crudo se recoge en solvente orgánico y la urea residual se cristaliza enfriando. El solvente se retira destilando a presión reducida. El producto permanece como residuo.

Según US 5036154, la reacción se efectúa mediante una epoxidación, catalizada con volframato de sodio, de ésteres de alilo con H₂O₂ al 70 %. Se trata de una reacción en 2 fases (agua/tolueno) con cloruro de trioctilamonio como catalizador de transferencia de fase (PTC).

EP 1115714 describe la reacción de ácido neodecanoico con epiclorhidrina en un exceso molar de cerca de 4 veces en presencia de isopropanol (alcohol miscible con agua), agua y NaOH.

Se cargan ácido neodecanoico, epiclorhidrina y el solvente, luego se dosifica a 56°C NaOH al 50%. La temperatura se eleva a 84°C, luego se enfría a 50°C. Después de separar la fase inferior se dosifica NaOH al 24 % a 50°C. Después de 40 minutos se efectúa la separación de fases. La fase orgánica se concentra hasta las condiciones finales de 100 mbar, 110°C. Se retira el exceso de epiclorhidrina mediante destilación con vapor de agua. Luego se adiciona NaOH al 50% a 55°C. Después del tiempo de reacción se lleva a cabo una extracción doble con agua, se arrastra la fase orgánica con vapor y se seca al vacío (120°C, 40 mbar).

Según WO 00/44836, de 1 mol de ácido 2-etilhexanoico y 2 mol de NaOH se prepara la sal de Na del ácido en tolueno. El agua que se genera se destila de manera azeotrópica con ayuda del tolueno. A 50°C se adicionan lentamente 3 mol de epiclorhidrina. La mezcla se calienta hasta el reflujo. Después de finalizar la reacción se destila la epiclorhidrina. El producto se destila a presión reducida.

Un método preferido para preparar los ésteres glicídicos de la invención se caracteriza por los siguientes pasos del proceso a) hasta c):

a) se hacen reaccionar ácido 2-propilheptanoico, ácido 4-metil-2-propilhexanoico o sus mezclas con epiclorhidrina en presencia de una sal de cromo.

b) el compuesto de hidroxilo obtenido se hace reaccionar en presencia de un hidróxido de metal alcalino o alcalino térreo para producir ésteres glicídicos

y

c) a continuación la mezcla obtenida se procesa opcionalmente mediante extracción.

En el paso de proceso a) se emplea epiclorhidrina preferentemente en cantidades de 0,9 a 2 mol, particularmente preferible en cantidades de 1 a 1,5 mol, respecto de 1 mol de ácido alcanocarboxílico.

5 La sal de cromo es una sal cualquiera del cromo (II) o cromo (III), principalmente se consideran sales de ácido carboxílico (alcanoatos), por ejemplo acetato de cromo (II) o etilhexanoato de cromo (II) o hidróxido de cromo (II) o también aniones mixtos (hidróxido y alcanoato).

La sal de cromo se emplea preferentemente en cantidades de 0,0001 a 0,01 moles, particularmente preferible de 0,0005 a 0,005 moles, respecto de 1 mol de ácido alcanocarboxílico.

10 La reacción en el paso de proceso a) se realiza preferentemente a presión normal (1 bar) y a una temperatura de 30 a 100°C, preferentemente 60 a 90°C. Durante la reacción puede usarse conjuntamente un solvente, aunque en general no se requiere solvente.

La reacción en el paso de proceso a) se monitorea preferentemente mediante cromatografía de gases; preferentemente se efectúa una reacción completa del ácido alcanocarboxílico para producir compuesto de hidroxilo.

15 Preferentemente el paso de proceso b) continúa inmediatamente después del paso de proceso a), sin que se efectúe un procesamiento después de terminar la reacción en el paso de proceso a).

El hidróxido de metal alcalino o alcalino térreo puede ser un hidróxido cualquiera, preferentemente un hidróxido de metal alcalino como NaOH o KOH.

20 El hidróxido de metal alcalino o alcalino térreo se emplea preferentemente en cantidades de 1 a 2 moles, respecto de 1 mol del compuesto de hidróxido obtenido en el paso de proceso a); aquí la cantidad molar corresponde preferentemente a la cantidad empleada del ácido alcanocarboxílico ya que en el paso de proceso a) preferentemente se efectúa una reacción completa.

La reacción en el paso de proceso b) también se realiza preferentemente a presión normal (1 bar) y a una temperatura de 30 a 100°C, preferentemente 30 a 80°C.

25 La velocidad de adición gota a gota se selecciona preferentemente de tal modo que la temperatura se mantenga en el rango seleccionado, después de finalizar la adición del hidróxido de metal alcalino o alcalino térreo se sigue revolviendo preferentemente un tiempo más, por ejemplo dos horas. Un control de la reacción puede efectuarse preferentemente mediante cromatografía de gases.

30 A continuación se efectúa preferentemente un procesamiento por extracción de la mezcla obtenida después del paso de proceso b). De manera particularmente preferida se efectúa un procesamiento mediante extracción con agua. La fase acuosa y la fase orgánica obtenidas se separan y la fase orgánica se seca, preferentemente adicionando un agente de secado como sulfato de sodio.

El éster glicidílico puede obtenerse por el método de la invención con gran pureza y rendimiento. El método de la invención es además un método sencillo y económico para la síntesis de los ácidos alcanocarboxílicos.

Utilización

35 Los ésteres glicidílicos de la invención son adecuados como diluyentes reactivos, por ejemplo, al adicionarse a una composición, los diluyentes reactivos producen una disminución de la viscosidad, al endurecer más tarde la composición, se enlazan a componentes de la composición que pueden reaccionar con los diluyentes reactivos, de tal modo que se vuelven un componente del producto obtenido, por ejemplo de un recubrimiento o de un cuerpo moldeado.

40 Al usar los ésteres glicidílicos como diluyentes reactivos, la composición debe contener compuestos que sean reactivos con el grupo glicidilo; por ejemplo, los compuestos deben contener grupos de ácido carboxílico, grupos hidroxilo o grupos amino primarios o secundarios. El endurecer (curar) la composición, por ejemplo mediante incremento de la temperatura o por radiación con luz rica en energía, tiene lugar el enlazamiento correspondiente.

45 Las composiciones que contienen los ésteres glicidílicos deben ser líquidas preferentemente a 21 °C, 1 bar y ser capaces de endurecerse. Principalmente se trata de composiciones de recubrimiento capaces de curar térmicamente.

50 Las composiciones contienen preferentemente al menos 0,1 % en peso, particularmente preferible al menos 0,5 % en peso, muy particularmente preferible al menos 1 % en peso o también al menos 3 % en peso o, en una forma de realización particular, al menos 5 % en peso del éster glicidílico; en términos generales, la cantidad del éster glicidílico no sobrepasa, sin embargo, el 50 % en peso, preferentemente el 30 % en peso o mejor el 20 % en peso. Los datos porcentuales se refieren aquí a todos los componentes de la composición con excepción del agua y de los solventes orgánicos.

Como compuestos que son reactivos con el grupo glicidilo se consideran compuestos de baja peso molecular aunque también compuestos oligoméricos o poliméricos.

5 Como compuestos poliméricos pueden mencionarse, por ejemplo, polímeros que pueden obtenerse mediante polimerización por radicales libres, como poliácridatos o ésteres polivinílicos, poliésteres o poliuretanos, los cuales tienen un contenido de grupos reactivos con los ésteres glicidílicos, por ejemplo Grupos de ácido carboxílico, grupos hidroxilo o grupo amino.

10 Composiciones adecuadas contienen principalmente epóxidos usuales, por los cuales en lo sucesivo se entienden compuestos con al menos un grupo epóxico, aparte de los ésteres glicidílicos de la invención. El éster glicidílico también contiene grupos epóxicos. Los epóxidos y los ésteres glicidílicos pueden curar luego, de igual manera, mediante adición de un agente de curado de amina o de anhídrido.

La composición capaz de endurecer contiene particularmente preferible epóxidos con 2 a 6, muy particularmente preferible con 2 a 4 y principalmente con 2 grupos epóxicos.

Los grupos epóxicos de los epóxidos son principalmente grupos de éter glicidilo, tal como se generan al reaccionar grupos de alcohol con epiclorhidrina.

15 Los epóxidos pueden ser compuestos de bajo peso molecular que tienen en general un peso molecular promedio M_n menor a 1000 g/mol o compuestos de alto peso molecular (polímeros). Pueden ser compuestos alifáticos, también cicloalifáticos o compuestos con grupos aromáticos.

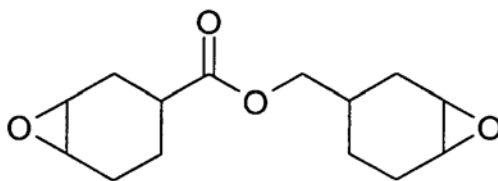
Los epóxidos son principalmente compuestos con dos anillos de 6 aromáticos o alifáticos o sus oligómeros.

20 De importancia industrial son epóxidos que pueden obtenerse mediante reacción de la epiclorhidrina con compuestos que tienen al menos dos átomos de H reactivos, principalmente con polioles.

De importancia industrial son epóxidos que pueden obtenerse mediante reacción de la epiclorhidrina con compuestos que contienen al menos dos, preferentemente dos grupos hidroxilo y dos anillos de 6 aromáticos o alifáticos; como compuestos de este tipo pueden mencionarse principalmente bisfenol A y bisfenol F, así como bisfenol A y bisfenol F hidrogenados.

25 En consideración también se toman productos de reacción de la epiclorhidrina con otros fenoles, por ejemplo con cresoles productos de adición de fenol-aldehídos, tales como resinas de fenolformaldehído, principalmente novolacas.

30 Por supuesto, también son adecuados los epóxidos cuyos grupos epóxicos no se derivan de la epiclorhidrina. Se considera, por ejemplo, epóxidos que contienen grupos epóxicos por reacción con (met)acrilato de glicidilo, por ejemplo por copolimerización por radicales libres con (met)acrilato de glicidilo. En relación con esto también puede mencionarse ERL-4221 de Dow (CAS número 2386-87-0):



35 Para el uso de las composiciones son adecuados epóxidos líquidos principalmente a temperaturas e procesamiento de 20 a 100°C, particularmente preferible a 20 a 40°C, muy particularmente preferible a 20°C. Los epóxidos sólidos pueden disolverse en un solvente adecuado o preferentemente también en el éster glicidílico de la invención como diluyente reactivo.

La composición también contiene en el caso de los compuestos epóxicos preferentemente al menos además un agente de curado (endurecedor).

40 Se consideran reticuladores de anhídrido como, por ejemplo, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido trimelítico, anhídrido de ácido benzofenonatetracarboxílico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido 4-metil-tetrahidroftálico, anhídrido de ácido 3-metil-tetrahidroftálico, anhídrido de ácido 4-metil-hexahidroftálico o anhídrido de ácido 3-metilhexahidroftálico.

45 Principalmente también se consideran aminas, reticuladores de amina conocidos son, principalmente, poliaminas alifáticas como dietilentriamina, trietilentetraamina o aminas a base de óxido de propileno y amoniaco (polieteraminas).

Según la reactividad de los reticuladores, estos pueden adicionarse ya con antelación a la composición (sistema monocomponente o 1-K sistema) o apenas brevemente antes del uso (sistema bicomponente o 2 K-sistema).

ES 2 389 128 T3

Composiciones preferidas se componen al menos en un 30 % en peso, preferentemente en al menos un 50 % en peso, muy particularmente preferible en al menos un 70 % en peso de compuestos epóxicos (aparte de los solventes utilizados conjuntamente de manera opcional).

5 En una forma de realización preferida la composición contiene solventes inertes como máximo en cantidades inferiores (menos de 20 partes en peso, principalmente menos de 10 o menos de 5 partes en peso en 100 partes en peso de compuesto epóxico) y particularmente preferible sin solvente (sistema al 100 %).

10 Las composiciones que contienen epóxidos son adecuadas, por ejemplo, como medios de recubrimiento o de impregnación, como pegamento, como material compuesto, para la preparación de cuerpos moldeados o como composiciones de fundición para incrustar, enlazar o solidificar los cuerpos moldeados. Esto y las explicaciones a continuación son válidas tanto para sistemas 1K como también para sistemas 2K.

15 Como productos para recubrimiento pueden mencionarse, por ejemplo, lacas. Con las composiciones de la invención pueden obtenerse principalmente lacas de protección (1 K o 2 K) resistentes a los rasguños, en sustratos cualesquiera, hechos por ejemplo de metal, plástico o materiales a base de madera. Las composiciones también son adecuadas como recubrimientos aislantes en aplicaciones eléctricas, por ejemplo como recubrimiento aislante para alambres y cables. También puede mencionarse el uso para producir resinas fotoresistentes. Principalmente también son adecuadas como laca de reparación, por ejemplo también al reparar tubos sin desmontar los tubos (cure in place pipe (CIPP) rehabilitation). También son adecuadas para sellar pisos.

20 Como pegamentos pueden mencionarse pegamentos estructurales de 1 K o de 2 K. Los pegamentos estructurales sirven para conectar piezas moldeadas entre sí de manera duradera. Las piezas moldeadas pueden ser de cualquier material; se consideran materiales de plástico, metal, madera, cuero, cerámica, etc. También pueden ser pegamentos fundidos (hot melt adhesives) que solo son capaces de fluir y de procesarse a temperatura elevada. También puede tratarse de pegamentos para pisos. Las composiciones también son adecuadas como pegamentos para producir circuitos electrónicos (electronic circuits), principalmente también según el método SMT (surface mounted technology).

25 En materiales compuestos (composites) están unidos entre sí diferentes materiales, por ejemplo plásticos y materiales de refuerzo (fibras, fibras de carbón).

Las composiciones son adecuadas, por ejemplo, para producir fibras pre impregnadas, por ejemplo prepregs y para seguir procesándolas en materiales compuestos.

30 Como métodos de producción para materiales compuestos pueden mencionarse el curado de fibras o tejidos fibrosos previamente impregnados (por ejemplo, prepregs) después de almacenamiento, o sino extrusión, extrusión inversa (pultrusion), devanado (winding) y resin transfer molding (RTM) (moldeamiento por transferencia de resina), resin infusion technologies (RI).

35 Las fibras pueden impregnarse principalmente con las composiciones de la invención y después curar a una temperatura más alta. Durante la impregnación y opcionalmente durante un almacenamiento subsiguiente, aún no inicia el curado, o inicia per de manera mínima.

Como composiciones de fundir para incrustar, enlazar o solidificar cuerpos moldeados, las composiciones se emplean, por ejemplo, en aplicaciones electrónicas. Son adecuadas como flip-chip underfill (falta en viruta volante) o como resinas electrocoladas para potting (encapsulado), casting (fundición) y encapsulación (glob-top o de cubierta).

40 Los recubrimientos o cuerpos moldeados, u otros productos, producidos con las composiciones se caracterizan por propiedades de aplicación industrial muy buenas, principalmente por una alta resistencia, resistencia al rayado y una buena resistencia a los productos químicos, una buena dureza y elasticidad.

Los ésteres glicidílicos de la invención también son adecuados como agentes dispersantes o adyuvantes de emulsión.

45 Se toma en consideración principalmente el uso como agente dispersante para pigmentos. Las composiciones de pigmentos como pastas de pigmento o dispersiones de pigmento, contienen preferentemente 0,1 a 30 partes en peso, particularmente preferible 0,05 a 20 partes en peso del éster glicidílico, respecto de 100 partes en peso de pigmento.

50 Además, el éster glicidílico es adecuado para la modificación química de compuestos con bajo peso molecular pero también de compuestos poliméricos. Una condición esencial es que el compuesto contiene un grupo funcional que es reactivo con el grupo glicidilo del éster glicidílicos. Se toman en consideración los ya mencionados arriba grupos hidroxilo, grupos amino primarios o secundarios así como los grupos carboxilo. Los compuestos de bajo peso molecular o poliméricos modificados de esta manera son adecuados, por ejemplo, como aglutinantes en sistemas de lacas. Puede tratarse de aglutinantes anhidros y libres de solventes, por ejemplo también de aglutinantes capaces de curar con radiación. Los aglutinantes preferidos son resinas poliacrílicas, las cuales se componen en más de 40
55 % en peso, principalmente en más de 60 % en peso de (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₂₀.

Los ésteres glicídicos son adecuados principalmente para modificar polímeros que pueden obtenerse mediante polimerización por radicales libres, por ejemplo poliacrilatos, de policondensados, por ejemplo poliésteres, o poliaductos, por ejemplo poliuretanos.

5 Los polímeros que pueden obtenerse mediante polimerización por radicales libres de compuestos insaturados (monómeros) se componen preferentemente de al menos 40 % en peso, preferible de al menos 60 % en peso, particularmente preferible de al menos 80 % en peso de los llamados monómeros principales.

10 Los monómeros principales se seleccionan de (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₂₀, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles o mezclas de estos monómeros.

Pueden mencionarse, por ejemplo, ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico con un residuo alquilo de C₁-C₁₀, como metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo.

También son adecuadas principalmente las mezclas de los ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico.

15 Los ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C son, por ejemplo, laurato y estearato de vinilo, propionato de vinilo, ésteres vinílicos de ácido versático y acetato de vinilo.

Como compuestos aromáticos de vinilo se consideran viniltolueno, α- y p-metilestireno, α-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

Los haluros de vinilo son compuestos insaturados etilénicamente, sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferiblemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

20 Como éteres de vinilo pueden mencionarse, por ejemplo, éteres de vinilmetilo o éteres de vinilisobutilo. Se prefieren éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de C.

Como hidrocarburos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles olefínicos pueden mencionarse etileno, propileno, butadieno, isopreno y cloropreno.

25 Los monómeros principales preferidos son (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₁₀ y mezclas de los (me)acrilatos con compuestos aromáticos de vinilo, principalmente estireno (poliacrilatos).

30 Además de los monómeros principales, el polímero contiene preferentemente otros monómeros, por ejemplo monómeros con un grupo de ácido carboxílico, hidroxilo o amino. El contenido de estos grupos funcionales permite el enlace de los ésteres glicídicos de la invención. Como monómeros de este tipo pueden mencionarse, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido itacónico, hidroxilacrilatos de C₁ a C₁₀, acrilamida o metacrilamida.

35 Composiciones que contienen ésteres glicídicos de ácido 2-propilheptanoico, ésteres glicídicos de 4-metil-2-propilhexanoico o su mezcla como diluyente reactivo, tienen principalmente una baja viscosidad. Por consiguiente, los aglutinantes modificados con estos ésteres glicídicos también tienen una baja viscosidad. Mediante una viscosidad baja se hace posible principalmente también un contenido de sólidos más alto o un contenido superior de pigmentos. Los aglutinantes, principalmente también resinas de poliacrilato, tienen una buena humectación de sustrato y humectación de pigmentos. Las composiciones y aglutinantes tienen buenas propiedades de aplicación industrial como la dureza, flexibilidad y brillo.

Ejemplos

Ejemplo comparativo 1

40 Síntesis de éster glicídico de ácido 2-etilhexanoico de manera análoga al procedimiento de la bibliografía (J. Chem.Technol Biotechnol 74 ; 1145-1148, 1999)

45 El ácido (72,0 g) se cargó junto con acetato - hidróxido de cromo (III) (0,10 g) en un matraz (250 ml, matraz de 4 cuellos con condensador, embudo gotero, agitador magnético), se calentó y después de alcanzar 80°C se adicionó gota a gota la epiclorhidrina (46,3 g) durante una hora (ligeramente exotérmica). Después que se hubo revuelto por una noche a la temperatura, la mezcla se transfirió a un matraz de 500 ml adicionando acetonitrilo (100 ml) con K₂CO₃ seco (100 g) y se revolvió a reflujo (= 82°C) por 2 días de trabajo. La mezcla enfriada se concentró después de filtrar en el evaporador de rotación (rotavapor) y el residuo se extrajo agitando 3 x con agua helada. Rendimiento: 65 %

Ejemplo comparativo 2

50 Síntesis de éster glicídico de ácido 2-etilhexanoico con hexanoato de etilo de Cr(II) como catalizador

5 El ácido (72,0 g) se cargó junto con hexanoato de etilo de cromo (II) (0,24 g) en el matraz (250 ml, matraz de 4 cuellos con condensador, embudo gotero, agitador magnético), se calentó y después de alcanzar 80°C se adicionó gota a gota la epíclorhidrina (46,3 g) durante una hora (ligeramente exotérmica). Después de 6 horas de seguir revolviendo la mezcla se transfirió después de adicionar de acetonitrilo (100 ml) con K₂CO₃ seco (69,1 g) a un matraz de 500 ml y se revolvió intensamente a reflujo (= 82°C). El curso de reacción se monitoreó mediante GC. Puesto que la reacción de cloruro para producir epóxido se adicionaron 20 g más de K₂CO₃ y siguió revolviéndose por 2 días de trabajo. Después de haber separado los residuos de sal (filtro de vidrio por succión), la descarga de la reacción se concentró en un evaporador con rotación y el residuo se destiló al vacío (1,5 mbar).

	Fr.1 Kp = 90°C (1,5 mbar) 95,5 % en área	éster glicidílico de ácido 2-etilhexanoico
10	1,0 % en área	isómero
	0,95 % en área	compuesto diol de epóxido
	Fr.2 Kp = 90°C (1,5 mbar) 96,0 % en área	éster glicidílico de ácido 2-etilhexanoico
	1,0 % en área	isómero
	0,86 % en área	compuesto diol de epóxido
15	Fr.3 Kp = 90°C (1,5 mbar) 91,0 % en área	éster glicidílico de ácido 2-etilhexanoico
	1,7 % en área	isómero
	3,0 % en área	compuesto diol de epóxido
	Fase líquida	19,5 % en área éster glicidílico de ácido 2-etilhexanoico
		3,5 % en área isómero
20		24,0 % en área compuesto diol de epóxido
		20 y 22 % 2 compuestos desconocidos

Fr.1 41,1 g

Fr.2 20,1 g

Fr.3 2,8 g

25 Fase líquida 21,8 g

Total: 95,8 g masa final teórica 100,0 g

Rendimiento de fracción 1 + 2: 58,6 %

Ejemplo de preparación 1

Síntesis de éster glicidílico de ácido 2-propilheptanoico con procesamiento por destilación

30 El ácido (86 g) se cargó junto con el acetato-hidróxido de cromo (III) (0,10 g) e un matraz (500 ml, de 4 cuellos con condensador, agitador intenso, embudo gotero), se calentó y después de alcanzar 80°C se adicionó gota a gota la epíclorhidrina (46,3) durante una hora (ligeramente exotérmica). Después de 6 horas de revolver, después de adicionar acetonitrilo (100 ml) con K₂CO₃ seco (100 g), la mezcla se revolvió en reflujo (= 82°C). El curso de la reacción se monitoreó mediante GC. Rendimiento después de la destilación: 61 %

35 Ejemplo de preparación 2

Síntesis de éster glicidílico de ácido 2-propilheptanoico con procesamiento por extracción

40 El ácido (688 g) se cargó junto con la sal de cromo (0,8 g) en el reactor (3 l – reactor con camisa doble con agitador impulsor, así como 2 condensadores de gas en serie. La camisa doble del reactor y el enfriamiento de gas están equipados con termostatos de calentamiento y/o enfriamiento), se calentó, después de alcanzar 80°C se adicionó gota a gota la epíclorhidrina (398 g) en 2 horas y siguió revolviéndose por 24 horas. Después de controlar con GC, el producto intermedio completamente convertido se mezcló con el hidróxido de sodio (480 g, al 50%). La temperatura se mantuvo en 55 °C con ayuda de la velocidad de goteo. Después de 2 horas de revolver, se diluyó con 3 l de agua, se revolvió por 10 minutos a la temperatura y se separaron las dos fases después de una media hora de tiempo de deposición. La fase orgánica superior se secó dos veces con sulfato de sodio. Una determinación de agua 45 después de filtrar el agente de secado mostró 0,4 % de agua, después de lo cual el producto siguió secándose a

55°C de temperatura del baño en una corriente de nitrógeno. La epíclorhidrina residual se retiró por arrastre con N₂ por 3 horas a 115°C.

Rendimiento: 66 %

Ejemplo de aplicación

5 Preparación de una resina de acrilato modificada con éster glicídico de ácido 2-propilheptanoico

En un reactor de laboratorio con calentamiento indirecto (aceite de transferencia de calor) o calentamiento por resistencia eléctrica regulable; monitoreo de temperatura de producto; introducción de gas protector, agitador regulable sin etapas, dos contenedores de alimentación y condensador de reflujo, 298 g de un solvente que comprende compuestos alquilaromáticos con un rango de ebullición de 158 - 172°C y 241,6 g de éster glicídico de ácido 2-propilheptanoico se pesaron y se calentaron revolviendo, en tal caso se hizo pasar el gas protector (nitrógeno). Por separado se pesan 201,3 g de estireno, 145,0 g de metacrilato de metilo, 147,4 g de metacrilato de 2-hidroxietilo y 70,1 g de ácido acrílico, se mezclan previamente y se adicionan al primer contenedor de alimentación (mezcla de monómeros). El segundo contenedor de alimentación recibe una mezcla de 40,3 g del solvente aromático mencionado y 40,3 g de peretilhexanoato de ter.-butilo (solución inicial). El contenido del reactor de laboratorio se calienta a 140°C y se revuelve de manera continua. Luego se inicia una alimentación homogénea de la solución de iniciador por un tiempo de 4,75 horas. Un cuarto de hora después del inicio de la alimentación de iniciador comienza la mezcla de monómeros con la alimentación homogénea. La temperatura se mantiene en 140 °C tan exactamente como sea posible durante todo el tiempo de alimentación. Después del final de la alimentación de monómeros se continúa la alimentación de iniciador por una meda hora más. Después del final de la alimentación de iniciador, comienza la determinación del sólido (EN ISO 3251, cerca de 1,0 g, 15' 180°C). Se mantiene a 140°C hasta que el sólido se encuentra por encima de 71 % y ya no cambia de manera significativa, al menos por tres mediciones. Luego se enfría y luego se descarga la solución de resina de acrilato producida. Con 16,1 g del solvente aromático mencionado se ajusta a un sólido (60' 130°C) de 70,0 ± 1,0 %. La resina de acrilato resultante tiene un número ácido de 6,8 mg de KOH/g, un número de OH de 148 mg de KOH/g y una viscosidad de 26,4 Pa·s (23°C)

La resina de acrilato obtenida es particularmente adecuada para la producción de lacas bicomponentes que contienen productos de adición de poliisocianato como agentes de curado, por ejemplo el trímero de isocianurato del hexametildisocianato. Sin embargo, también muestran buenas propiedades en otros sistemas de laca. La aquí descrita resina de acrilato modificada con ácido 2-propilheptanoico muestra ventajas frente a las habituales resinas de acrilato que contienen grupos OH. Las lacas de la misma tienen viscosidades ostensiblemente más bajas frente a las resinas de acrilato que se producen en iguales condiciones de reacción pero sin la modificación con éster glicídico de la manera descrita y hacen posible un sólido de aplicación comparativamente superior, lo que significa un valor más bajo de VOC. Las resinas de acrilato modificadas de esta manera producen mejor humectación de pigmento para el sistema de laca, mejor capacidad de aspergerse, mejor humectación del sustrato, mejor brillo y abundancia de las películas aplicadas. Los grupos OH de diferente reactividad que resultan de la modificación producen ventajas para reticulación respecto de la expansión de la red molecular en la película de la laca.

En comparación con los productos existentes a base del éster glicídico del ácido 2,2,3,5-tetrametilhexanoico, los aglutinantes a base del éster glicídico del ácido 2-propilheptanoico presentan viscosidades de solución más bajas, las cuales hacen posible la formulación de sistemas de laca con 5 - 10 % de cuerpos de aplicación superior (un requisito actual particular para satisfacer la reglamentación sobre VOC), mejor comportamiento de aplicación (flujo) y mejor flexibilidad. Los valores de dureza de los recubrimientos logrados por comparación satisfacen los requisitos establecidos.

REIVINDICACIONES

1. Éster glicidílico de ácido 2-propilheptanoico, éster glicidílico de ácido 4-metil-2-propilhexanoico o su mezcla (denominados abreviadamente como ésteres glicidílicos).
- 5 2. Éster glicidílico según la reivindicación 1, caracterizado porque se trata de una mezcla que se compone de 1 a 99 % en peso de éster glicidílico de ácido 2-propilheptanoico y 1 a 99 % en peso de éster glicidílico de ácido 4-metil-2-propilhexanoico, respecto de la suma del peso de éster glicidílico de ácido 2-propilheptanoico y éster glicidílico de ácido 4-metil-2-propilhexanoico.
- 10 3. Método para la preparación del éster glicidílico de la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque
 - a) se hace reaccionar ácido 2-propilheptanoico, ácido 4-metil-2-propilhexanoico o su mezclas con epiclorhidrina en presencia de una sal de cromo
 - b) el compuesto de hidroxilo obtenido se hace reaccionar en presencia de un hidróxido de metal alcalino o alcalino térreo para producir ésteres glicidílicos y
 - c) la mezcla obtenida opcionalmente se procesa mediante extracción.
- 15 4. Uso de los ésteres glicidílicos de la reivindicación 1 o 2 como diluyente reactivo.
5. Uso de los ésteres glicidílicos de la reivindicación 1 o 2 como diluyente reactivo para composiciones que contienen compuestos epóxicos.
6. Composiciones líquidas a 21 °C, 1 bar, capaces de curar, que contienen un éster glicidílico según la reivindicación 1 o 2.
- 20 7. Composiciones según la reivindicación 6 que contiene al menos 0,1 % en peso del éster glicidílico, respecto de todos los componentes de la composición con excepción de agua y solventes orgánicos.
8. Uso de los ésteres glicidílicos de la reivindicación 1 o 2 como agente dispersante o auxiliar de emulsión.
9. Uso de los ésteres glicidílicos de la reivindicación 1 o 2 como agente dispersante para pigmentos.
10. Preparaciones de pigmentos que contienen 0,05 a 20 partes en peso del éster glicidílico según la reivindicación 1 o 2, respecto de 100 partes en peso de pigmento.
- 25 11. Uso de los ésteres glicidílicos según la reivindicación 1 o 2 para modificar polímeros que pueden obtenerse por polimerización de radicales libres, por ejemplo poliacrilatos, policondensados, por ejemplo poliésteres, o poliaductos, por ejemplo poliuretanos.
- 30 12. Polímeros que pueden obtenerse mediante polimerización por radicales libres, por ejemplo poliacrilatos, policondensados, por ejemplo poliésteres, o poliaductos, por ejemplo poliuretanos, que están modificados con un éster glicidílico según la reivindicación 1 o 2.