

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 750**

51 Int. Cl.:

C07C 53/128 (2006.01)
C07C 51/15 (2006.01)
C07D 303/16 (2006.01)
C08F 8/14 (2006.01)
C08G 63/91 (2006.01)
C09D 7/65 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.10.2011 PCT/EP2011/005105**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2012 WO12052126**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2011 E 11775908 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 2630113**

54 Título: **Ésteres glicidílicos de ácidos neononanoicos alfa, alfa ramificados, síntesis y usos**

30 Prioridad:

22.12.2010 EP 10015919
19.10.2010 EP 10013766

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.07.2020

73 Titular/es:

HEXION RESEARCH BELGIUM SA (100.0%)
IP Section, Avenue Jean Monnet 1
1348 Ottignies Louvain-la-Neuve, BE

72 Inventor/es:

LE FEVERE DE TEN HOVE, CÉDRIC;
HEYMANS, DENIS;
STEINBRECHER, CHRISTOPHE;
KOTLEWSKA, ALEKSANDRA y
VAN'T SAND, ROBERT

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 773 750 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Ésteres glicídlicos de ácidos neononanoicos alfa, alfa ramificados, síntesis y usos

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación para la preparación de ácidos carboxílicos de alcano α,α -ramificados que proporcionan ésteres glicídlicos con una dureza o blandura mejorada de los recubrimientos derivados de los mismos.

Más en particular, la invención se refiere a la preparación de ácidos carboxílicos saturados terciarios alifáticos o ácidos carboxílicos de alcano α,α ramificados, que contienen 9 ó 13 átomos de carbono y que proporcionan ésteres glicídlicos con un nivel de ramificación de los grupos alquilo según la materia prima de olefina usada, y que se define tal como a continuación.

Se conoce en general, por ejemplo, a partir de los documentos US 2.831.877, US 2.876.241, US 3.053.869, US 2.967.873 y US 3.061.621 que pueden producirse mezclas de ácidos carboxílicos de alcano α,α -ramificados, partiendo de monoolefinas, monóxido de carbono y agua, en presencia de un ácido fuerte.

A partir de, por ejemplo, H van Hoorn y G C Vegter, Dynamic modulus measurements as a tool in the development of paint base materials FATIPEC, Euro Continental Congress 9, págs. 51-60 (1968); Rheol. Acta 10, p. 208-212 (1971); H van Hoorn, the influence of side group structure on the glass transition temperature of isomeric vinyl ester polymers, se conoció la relación entre las propiedades de la película de recubrimiento final y la distribución de isómeros en ácidos carboxílicos ramificados de partida.

En tales mezclas de ácidos carboxílicos de alcano α,α ramificados, se encontraron proporciones significativas de isómeros de ácido carboxílico β -metil-ramificado de bloqueo, cuyas propiedades se ha encontrado que antagonizan las propiedades atractivas de otros constituyentes de ácido carboxilo saturado α,α -ramificado de dichas mezclas, cuando se aplican en forma de ésteres vinílicos en la industria de recubrimientos, que requieren cada vez más los denominados derivados de ácido más blandos.

Más en particular, se encontró que las mezclas de ácido carboxílico α,α -ramificado producidas de manera convencional provocan una dureza demasiado alta del recubrimiento final de las películas, lo que era desventajoso y, por tanto, no deseable para determinadas aplicaciones, debido a la presencia de proporciones significativas de isómeros β -alquil-ramificados de bloqueo.

Uno de los remedios más recientes se ha dado a conocer en el documento EP 1033360A1. El problema de proporcionar mejores derivados de ablandamiento de ácidos α,α -ramificados, fabricados a partir de alquenos, monóxido de carbono y agua y un catalizador de ácido se resolvió mediante un procedimiento, que comprendía en realidad:

(a) oligomerización de buteno;

(b) separación de dímeros y/o trímeros de buteno del oligomerizado;

(c) conversión de los dímeros y/o trímeros de buteno en ácidos carboxílicos;

(d) conversión de los ácidos carboxílicos en los ésteres vinílicos correspondientes que muestran propiedades de ablandamiento atractivas cuando se mezclan en otros polímeros o si se usan como comonómeros en recubrimientos.

Un objeto del procedimiento anterior son ácidos carboxílicos ramificados, que se preparan a partir de dímeros de buteno que pueden obtenerse mediante el procedimiento de oligomerización OCTOL y que no contienen más del 35% en peso de olefinas multiramificadas, tales como dimetilhexeno, y preferiblemente como mucho el 25% en peso. Además, dichos ácidos carboxílicos, que tienen un contenido significativamente aumentado de ácido 2,2-dimetilheptanoico y ácido 2-etil,2-metilhexanoico, y una cantidad reducida de ácido 2,3-dimetil-2-etilpentanoico, podrían proporcionar las propiedades atractivas requeridas por la presente de los ésteres vinílicos correspondientes, tales como una Tg de -3°C como mínimo para el homopolímero de dicho éster vinílico C_9 .

Otro objeto del procedimiento dado a conocer en el documento EP 1 033 360 son ácidos carboxílicos C_{13} ramificados, que se preparan a partir de trímeros de buteno que pueden obtenerse mediante el procedimiento de oligomerización OCTOL. Además, dichos ácidos carboxílicos podían proporcionar las propiedades atractivas requeridas de los ésteres vinílicos correspondientes, tales como una Tg de -13°C como mínimo para el homopolímero de dicho éster vinílico C_{13} .

El documento EP1281700 también es sobre el procedimiento de fabricación para la preparación de ácidos carboxílicos de alcano alfa, alfa ramificados que proporciona ésteres vinílicos con blandura mejorada. La blandura del polímero se dice que está correlacionada con la Tg del homopolímero de éster vinílico, en esta invención, el catalizador de ácido específico $\text{BF}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ conduce a éster vinílico que proporcionan tal homopolímero.

El interés de toda la técnica anterior es proporcionar monómeros blandos que van a usarse, por ejemplo, como éster vinílico en formulaciones de látex, y actuar como plastificante.

Un objeto de la presente invención es proporcionar derivados de éster glicídico de ácidos carboxílicos de alcano α,α -ramificados con el fin de obtener propiedades atractivas de recubrimientos derivadas de los mismos.

- 5 Como resultado de investigación y experimentación extensas, se ha descubierto sorprendentemente un procedimiento que proporciona los ácidos carboxílicos ramificados a los que se dirige, que el nivel de ramificación del éster glicídico tiene una fuerte influencia en las propiedades de recubrimiento.

La presente solicitud se refiere a un procedimiento para la síntesis de éster glicídico a partir de oligómeros de buteno, que comprende:

- 10 (a) oligomerizar butenos o precursores de buteno en presencia de un catalizador caracterizado porque la olefina tiene una fracción en peso de isobuteno de al menos el 50% en peso de la fracción total de alqueno de la alimentación de mezcla y porque la mezcla posterior de derivado de ácido neononanoico (ácidos C9) obtenida mediante un procedimiento de este tipo proporciona una mezcla en la que la suma de la concentración de los isómeros bloqueados y de los isómeros altamente ramificados es de al menos el 50%, preferiblemente por encima del 60%, lo más preferiblemente por encima del 75%, o porque la olefina tiene una fracción en peso de isómeros de n-buteno de al menos el 50% en peso de la fracción total de alqueno de la alimentación de mezcla, y la mezcla posterior de derivados de ácido neononanoico (ácidos C9) proporcionará una mezcla en la que la suma de la concentración de concentración de isómeros bloqueados y altamente ramificados es como máximo del 55%, preferiblemente por debajo del 40% y lo más preferiblemente por debajo del 30%,
- 15
- 20 (b) convertir los oligómeros de buteno de la etapa (a) en ácidos carboxílicos que son un átomo de carbono más largos, y
- (c) convertir los ácidos carboxílicos en los ésteres glicídicos correspondientes.

Por consiguiente, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación para la preparación de ácidos carboxílicos de alcano α,α -ramificados, haciendo reaccionar una monoolefina o un precursor de la misma, con monóxido de carbono en presencia de un catalizador y agua, caracterizado porque la olefina de partida es etileno u oligómeros de etileno, o buteno o derivados de buteno o precursores de buteno (tales como alcohol), los más preferidos son buteno u oligómeros de buteno. Las fuentes industriales para buteno son Raffinate I o Raffinate II o Raffinate III.

25

Raf I o cualquier otra mezcla de alcano-alqueno con un contenido de isobuteno de al menos el 50% en peso de alqueno total, son fracciones usadas para producir unos derivados de ácido altamente ramificados después de la dimerización, carboxilación y posterior glicidación, la mezcla de derivados de neoácido (ácidos C9) obtenida mediante un procedimiento de este tipo, y que proporcionan una mezcla en la que la suma de la concentración de los isómeros bloqueados y de los isómeros altamente ramificados sea de al menos el 55%, preferiblemente por encima del 65%, lo más preferiblemente por encima del 75%.

30

Si la alimentación de olefina se basa en Raf. II o Raf III o cualquier mezcla rica en isómeros de n-buteno de las olefinas totales, la mezcla posterior de derivados de neoácido (ácidos C9 o C13) proporcionará una mezcla en la que la concentración de isómeros bloqueados y altamente ramificados es como máximo del 55%, preferiblemente por debajo del 40%, y lo más preferiblemente por debajo del 30%.

35

Se ha descubierto que la combinación bien elegida de isómeros del éster glicídico de ácidos neononanoicos dan un rendimiento diferente e inesperado en combinación con algunos polímeros particulares tales como poliéster-poliol. Los isómeros se describen en la tabla 1 y se ilustran en la figura 1.

40

A partir de la técnica anterior, se conoce que las resinas de poliéster a base de Cardura E10 disponible comercialmente a menudo dan como resultado recubrimientos con una baja dureza y una mala velocidad de secado. Esta baja velocidad de secado da como resultado pérdida de tiempo de trabajo cuando el recubrimiento se aplica, por ejemplo, en coches y otros vehículos. Se sugirió una alternativa a este inconveniente en la bibliografía usando el éster glicídico piválico (documento EP 0 996 657), sin embargo, este derivado de bajo peso molecular es volátil.

45

También existe la necesidad de ésteres glicídicos que proporcionen una menor viscosidad a los poliésteres derivados o resinas de éter y sistemas epoxídicos que carezcan de cualquier riesgo de seguridad.

Se ha encontrado que el rendimiento del éster glicídico derivado del ácido ramificado depende del nivel de ramificación de los grupos alquilo R¹, R² y R³, por ejemplo, el ácido neononanoico tiene 3, 4 ó 5 grupos metilo. Los isómeros altamente ramificados se definen como isómeros de neoácidos que tienen al menos 5 grupos metilo.

50

La mezcla de ácido neononanoico que proporciona una alta dureza es una mezcla en la que la suma de la concentración de los isómeros bloqueados y de los isómeros altamente ramificados es de al menos el 50%, preferiblemente por encima del 60%, y lo más preferiblemente por encima del 75%.

La mezcla de ácidos neononanoicos que proporcionan polímeros blandos es una mezcla en la que la concentración de isómeros bloqueados y altamente ramificados es como máximo del 55%, preferiblemente por debajo del 40%, y lo más preferiblemente por debajo del 30%.

5 La distribución de isómeros deseada puede obtenerse mediante la selección de la correcta olefina de partida o precursores de la misma, y también en un menor grado ajustando las condiciones de la reacción de Kock. La dimerización de la olefina y/o el precursor de la misma puede realizarse, por ejemplo, según el método del documento EP1033360 y la posterior carbonilación proporcionará el ácido ramificado deseado, que puede, por ejemplo, glicidarse según el documento PCT/EP2010/003334 o el documento US6433217.

10 Los ésteres glicídicos así obtenidos pueden usarse como diluyente reactivo para formulaciones basadas en grupo epoxi tales como las ejemplificadas en el folleto técnico de Momentive (boletín de producto: Cardura E10P The Unique Reactive Diluent MSC-521). Otros usos del éster glicídico son las combinaciones con poliéster-poliol, o poliéster-acrílico, o poliéster-poliol. La combinación con poliéster-poliol tal como la usada en el recubrimiento de la industria automovilística conduce a un sistema de recubrimiento de secado rápido con propiedades de recubrimiento atractivas.

15 La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, sin embargo, sin limitar su alcance a estas realizaciones.

Métodos usados

20 La distribución de isómeros de neoácido puede determinarse mediante cromatografía de gases, usando un detector de ionización de llama (FID). La muestra de 0,5 ml se diluye en diclorometano de calidad analítica y puede usarse n-octanol como patrón interno. Las condiciones presentadas a continuación dan como resultado los tiempos de retención aproximados proporcionados en la tabla 1. En ese caso, el n-octanol tiene un tiempo de retención de aproximadamente 8,21 minutos.

El método de CG tiene los siguientes parámetros:

Columna:	CP Wax 58 CB (FFAP), 50 m x 0,25 mm, df = 0,2 µm
Programa de horno:	150°C (1,5 min) – 3,5°C/min – 250°C (5 min) = 35 min
Gas portador:	Helio
Flujo:	2,0 ml/min constante
Flujo fraccionado:	150 ml/min
Razón de fraccionamiento:	1:75
Temperatura del inyector:	250°C
Temperatura del detector:	325°C
Volumen de inyección:	1 µl

CP Wax 58 CB es una columna de cromatografía de gases disponible de Agilent Technologies.

25 Los isómeros de ácido neononanoico como ejemplo ilustrativo tienen la estructura (R¹ R² R³)-C-COOH en la que los tres grupos R son grupos alquilo lineales o ramificados que tienen juntos un total de 7 átomos de carbono.

Las estructuras y el tiempo de retención, usando el método anterior, de todos los posibles isómeros neononanoicos teóricos se dibujan en la figura 1 y se enumeran en la tabla 1.

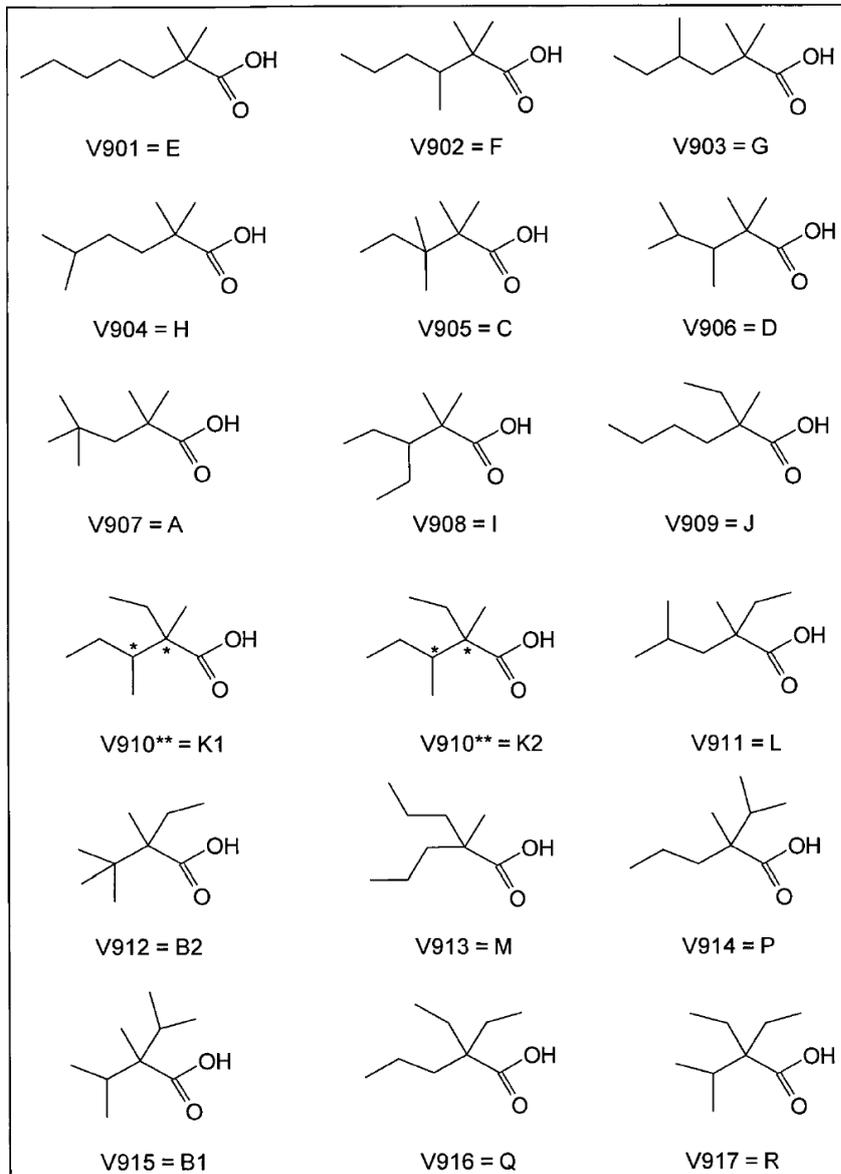
30 El contenido de isómeros se calcula a partir del área de pico relativa del cromatograma obtenido suponiendo que los factores de respuesta de todos los isómeros son los mismos.

	R1	R2	R3	Grupos metilo	Bloqueo	Tiempo de retención [minutos]
V901	Metilo	Metilo	n-pentilo	3	No	8,90
V902	Metilo	Metilo	2-pentilo	4	Sí	9,18
V903	Metilo	Metilo	2-metilbutilo	4	No	8,6
V904	Metilo	Metilo	3-metilbutil 1,1-dimetilo	4	No	8,08
V905	Metilo	Metilo	propil 1,2-dimetilo	5	Sí	10,21
V906	Metilo	Metilo	propil 2,2-dimetilo	5	Sí	9,57
V907	Metilo	Metilo	propilo	5	No	8,26

V908	Metilo	Metilo	3-pentilo	4	Sí	9,45
V909	Metilo	Etilo	n-butilo	3	No	9,28
V910 K1	Metilo	Etilo	s-butilo	4	Sí	9,74
V910 K2	Metilo	Etilo	s-butilo	4	Sí	9,84
V911	Metilo	Etilo	i-butilo	4	No	8,71
V912	Metilo	Etilo	t-butilo	5	Sí	9,64
V913	Metilo	n-propilo	n-propilo	3	No	8,96
V914	Metilo	n-propilo	i-propilo	4	Sí	9,30
V915	Metilo	i-propilo	i-propilo	5	Sí	9,74
V916	Etilo	Etilo	n-propilo	3	No	9,44
V917	Etilo	Etilo	i-propilo	4	Sí	10,00

Tabla 1: Estructura de todos los posibles isómeros neononanoicos

Figura 1: Estructura de todos los posibles isómeros neononanoicos



Isómeros de bloqueo

Mientras que el átomo de carbono en posición alfa del ácido carboxílico es siempre un átomo de carbono terciario, el/los átomo(s) de carbono en posición β puede(n) ser primario(s), secundario(s) o terciario(s). Los ácidos neononanoicos (V9) con átomos de carbono secundarios o terciarios en la posición β se definen como isómeros de bloqueo (figuras 2 y 3).

5

Fig 2

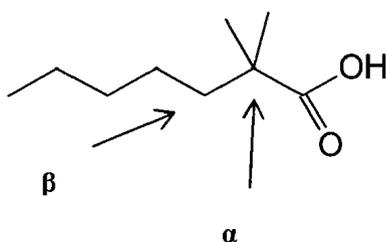


Fig 3

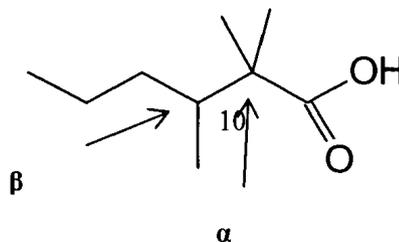


Figura 2: Ejemplo de una estructura V9 no bloqueada

Figura 3: Ejemplo de una estructura V9 bloqueada

Métodos para la caracterización de las resinas

10 Los pesos moleculares de las resinas se miden con cromatografía de permeación en gel (Perkin Elmer/Water) en disolución de THF usando patrones de poliestireno. La viscosidad de las resinas se mide con el viscosímetro Brookfield (LVDV-I) a la temperatura indicada. El contenido de sólidos se calcula con una función $(Ww-Wd)/Ww \times 100\%$. En este caso, Ww es el peso de una muestra húmeda, Wd es el peso de la muestra después de secarse en un horno a una temperatura de 110°C durante 1 hora.

15 Métodos para la caracterización de los recubrimientos transparentes

Vida útil

La vida útil se determina observando el tiempo transcurrido para duplicar la viscosidad inicial a temperatura ambiente, habitualmente $24,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$. La viscosidad inicial del recubrimiento transparente se define a 44-46 mPa.s para la parte 1 y 93-108 mPa.s para la parte 3, medida con un viscosímetro Brookfield.

20 *Aplicación de capa transparente*

Los paneles Q se usan como sustratos. Luego, los paneles se limpian con un disolvente de evaporación rápida, metil etil cetona o acetona. Para la parte 1, el recubrimiento transparente se aplica por pulverización sobre paneles Q cubiertos con capa base; para las partes 2 y 3, el recubrimiento transparente se recubre en barras directamente en los paneles Q.

25 *Tiempo libre de polvo*

El tiempo libre de polvo (DFT) del recubrimiento transparente se evalúa dejando caer verticalmente una torunda de algodón sobre un sustrato plano desde una distancia definida. Cuando la torunda de algodón entra en contacto con el sustrato, el sustrato se gira inmediatamente. El tiempo libre de polvo se define como el intervalo de tiempo en el que la torunda de algodón ya no se adhiere más al sustrato.

30 *Desarrollo de la dureza*

El desarrollo de la dureza se sigue usando el durómetro pendular con el método de Koenig.

Productos químicos usados:

Agentes de curado

35 HDI: trímero de diisocianato de 1,6-hexametileno, Desmodur N3390 BA de Bayer Material Science o Tolonate HDT LV2 de Perstorp

Agente de nivelación: "BYK al 10% en peso" que es BYK-331 diluido al 10% en acetato de butilo

Catalizador: "DBTDL al 1% en peso", que es dilaurato de dibutilestaño diluido al 1% en peso en acetato de butilo

Diluyente:

ES 2 773 750 T3

A: es una mezcla del 50% en peso de xileno, el 30% en peso de tolueno, el 10% en peso de ShellsolA, el 10% en peso de acetato de 2-etoxietilo.

B: es acetato de butilo

Monopentaeritritol: disponible de Sigma - Aldrich

5 Anhídrido metilhexahidroftálico: disponible de Sigma - Aldrich

ácido acrílico: disponible de Sigma - Aldrich

metacrilato de hidroxietilo: disponible de Sigma - Aldrich

estireno: disponible de Sigma - Aldrich

metacrilato de metilo: disponible de Sigma - Aldrich

10 acrilato de butilo: disponible de Sigma - Aldrich

peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo: disponible de Akzo Nobel

peróxido de di-terc-butilo: Luperox Di de Arkema

Cardura™ E10: disponible de Hexion Specialty Chemicals

15 GE9S: éster de glicidílico de neoácidos C9 obtenido mediante dimerización de n-buteno o Raf. II o Raf. III (lo que conduce a una mezcla en la que la concentración de isómeros bloqueados y altamente ramificados es como máximo del 55%, preferiblemente por debajo del 40%) en presencia de CO, un catalizador, agua y posteriormente se hace reaccionar con epiclorhidrina

20 GE9H: éster glicidílico de neoácidos C9 obtenido mediante dimerización de isobuteno o Raf. I (lo que conduce a una mezcla en la que la concentración de los isómeros bloqueados y de los isómeros altamente ramificados es de al menos del 55%, preferiblemente por encima del 65%) en presencia de CO, un catalizador, agua y posteriormente se hace reaccionar con epiclorhidrina

GE5: éster glicidílico de ácido piválico obtenido mediante reacción del ácido con epiclorhidrina.

Ejemplos

Ejemplo 1

25 Monopentaeritritol / anhídrido metilhexahidroftálico / GE9S (razón molar 1/3/3) = CE-GE9S

30 Se cargan 80,4 g de cantidad de acetato de butilo, 68,3 g de monopentaeritritol, 258,2 g de anhídrido metilhexahidroftálico en un reactor de vidrio y se calientan a reflujo hasta disolución completa. Después de eso, se reduce la temperatura hasta 120°C y se añaden 333,0 g de GE9S durante aproximadamente una hora. La cocción se lleva a cabo a 120°C durante el tiempo necesario para disminuir el contenido de grupos epoxi y el índice de acidez hasta un índice de acidez por debajo de 15 mg de KOH/g. Luego, se añaden 82,4 g adicionales de acetato de butilo. Los resultados de la prueba se indican en la tabla 2.

Ejemplo 2a

Monopentaeritritol / anhídrido metilhexahidroftálico / GE9H (razón molar 1/3/3) = CE-GE9H a

35 Se cargan 80,4 g de cantidad de acetato de butilo, 68,3 g de monopentaeritritol, 258,2 g de anhídrido metilhexahidroftálico en un reactor de vidrio y se calientan a reflujo hasta disolución completa. Después de eso, se reduce la temperatura hasta 120°C y se añaden 337,1 g de GE9H durante aproximadamente una hora. La cocción se lleva a cabo a 120°C durante el tiempo necesario para disminuir el contenido de grupos epoxi y el índice de acidez hasta un índice de acidez por debajo de 15 mg de KOH/g. Luego, se añaden 83,4 g adicionales de acetato de butilo.

40 Ejemplo 2b

Monopentaeritritol / anhídrido metilhexahidroftálico / GE9H (razón molar 1/3/3) = CE-GE9Hb

CE-GE9Hb es una duplicación del ejemplo 2a realizado en condiciones experimentales muy próximas.

Ejemplo comparativo 1a según el documento EP 0996657

Monopentaeritritol / anhídrido metilhexahidroftálico / GE5 (razón molar 1/3/3) CE-GE5a

5 Se cargan 71,3 g de cantidad de acetato de butilo, 60,5 g de monopentaeritritol, 228,90 g de anhídrido metilhexahidroftálico en un reactor de vidrio y se calientan a reflujo hasta disolución completa. Después de eso, se reduce la temperatura hasta 120°C y se añaden 214,3 g de GE5 durante aproximadamente una hora. La cocción se lleva a cabo a 120°C durante el tiempo necesario para disminuir el contenido de grupos epoxi y el índice de acidez hasta un índice de acidez por debajo de 15 mg de KOH/g. Luego, se añaden 52,1 g adicionales de acetato de butilo.

Ejemplo comparativo 1b según el documento EP 0996657

10 Monopentaeritritol / anhídrido metilhexahidroftálico / GE5 (razón molar 1/3/3) CE-GE5b

CE-GE5b es una duplicación del ejemplo comparativo 1a realizado en condiciones experimentales muy próximas, excepto por la mayor cantidad de acetato de butilo añadido al final de la reacción.

Resina de poliéster	SC (%)	Mw (Da)	Mn (Da)	Mw/Mn (PDI)	Viscosidad (cP)
CE-GE9S	78,6	974	919	1,06	2450 (25,9°C)
CE-GE9Ha	80,0	921	877	1,05	6220 (25,9°C)
CE-GE9Hb	80,0	1014	975	1,04	11740 (21,6°C)
CE-GE5a	79,3	914	886	1,03	5080 (26,0°C)
CE-GE5b	68,3	1177	1122	1,05	102,3 (22,0°C)

SC: contenido de sólidos Tabla 2: Caracterización de poliésteres

Ejemplo 3

15 Síntesis de resina acrílica

Resina de polioli acrílico a base de Cardura™ E10: Acryl-CE (10)

20 Se cargan 105,0 g de cantidad de CE10 (Cardura™ E10, éster glicídico de ácido versático) y 131,6 g de Shellsol A en un reactor de vidrio y se calientan hasta 157,5°C. Luego, se alimenta una mezcla de monómeros (37,4 g de ácido acrílico, 107,9 g de metacrilato de hidroxietilo, 180,0 g de estireno, 100,2 g de acrilato de butilo, 69,6 g de metacrilato de metilo) e iniciador (12,0 g de peróxido de di-terc-butilo) al reactor a una velocidad constante en 5 horas. Luego comenzó la cocción posterior: se alimenta una mezcla de 6,0 g de peróxido de di-terc-butilo y 18,0 g de acetato de n-butilo al reactor a una velocidad constante en 0,5 horas, luego se mantiene la temperatura a aproximadamente 157,5°C durante 0,5 horas más. Finalmente, se añade 183,2 g de acetato de n-butilo con agitación para lograr una resina de polioli con el contenido de sólidos objetivo. Los resultados de la prueba se indican en la tabla 3.

Acryl-	SC (%) - medido	Mw (Da)	Mn (Da)	Mw/Mn (PDI)
CE (10)	65,2	5094	2629	1,94

25

Tabla 3: Caracterización de Acryl-CE (10)

Se han preparado tres tipos de formulaciones:

- Combinación de combinación Acryl-CE (10) con poliéster CE-GEx con Desmodur como endurecedor (parte 1)
- Poliéster CE-GEx solo con Tolonate HDT LV2 como endurecedor (DBTDL al 0,03% en peso) (parte 2)
- Poliéster CE-GEx solo con Tolonate HDT LV2 como endurecedor (DBTDL al 0,09% en peso) (parte 3)

ES 2 773 750 T3

Parte 1: combinación de poliésteres CE-GEx con la formulación Acryl-CE (10)

CE-GEx	Aglutinante 1 (g)	Aglutinante 2 (g)	HDI (g)	BYK al 10% en peso (g)	DBTDL al 1% en peso (g)	Diluyente A (g)
GE9Hb	71,6	16,9	31,2	0,63	1,39	86,33
GE5b	79,1	12,4	31,2	0,63	1,39	89,30

Aglutinante 1: Acryl-CE (10)

Aglutinante 2: poliésteres CE-GEx

Tabla 4: Recubrimientos transparentes, formulaciones
(Parte 1 - combinación de poliésteres CE-GEx con Acryl-CE (10))

5 Parte 2 - poliésteres CE-GEx solos, sin formulación Acryl-CE (10) (DBTDL al 0,03% en peso)

CE-GEx	Aglutinante 2 (g)	HDI (g)	BYK al 10% en peso (g)	DBTDL al 1% en peso (g)	Diluyente B (g)
GE9S	80,0	36,56	0,72	3,15	89,75
GE9H a	80,4	37,27	0,73	3,20	87,83
GE5 a	79,9	43,18	0,76	3,36	94,82

Tabla 5: Recubrimientos transparentes, formulaciones

(Parte 2 - poliésteres CE-GEx solos)

Parte 3 - poliésteres CE-GEx solos, sin formulación Acryl-CE (10) (DBTDL al 0,09% en peso)

CE-GEx	Aglutinante 2 (g)	HDI (g)	BYK al 10% en peso (g)	DBTDL al 1% en peso (g)	Diluyente B (g)
GE9H a	60,0	28,10	0,54	7,18	15,40
GE5 a	59,8	32,54	0,57	7,57	17,79

Tabla 6: Recubrimientos transparentes, formulaciones

(Parte 3 - poliésteres CE-GEx solos)

10

Caracterización de los recubrimientos transparentes.

Las formulaciones de recubrimiento transparente se aplican en forma de recubrimiento en barras en el panel Q desengrasado para las partes 2 y 3; pulverizado para la parte 1 en el panel Q con una capa base. Los paneles se secan a temperatura ambiente, opcionalmente con una estufa preliminar a 60°C durante 30 min.

15 Parte 1 - combinación de poliésteres CE-GEx con Acryl-CE (10) / Curado a temperatura ambiente

CE-GEx	SC (%)	Vida útil (h)	Condiciones de secado	DFT (min) <i>Torundas de algodón</i>
GE9Hb	47,1	4,5	TA	15
GE5b	46,2	4,0	TA	19

SC: contenido de sólidos, TA: temperatura ambiente

Tabla 7: Recubrimientos transparentes, rendimientos
(Parte 1 - combinación de poliésteres CE-GEx con Acryl-CE (10))

Parte 2 - poliésteres de CE-GEx solos, sin Acryl-CE (10) / Curado a temperatura ambiente y secado a temperatura ambiente después de la estufa

CE-GEx	SC (%)	Condiciones de secado	DFT (min) <i>Torundas de algodón</i>	Dureza Koenig (s)		
				6 h	24 h	7 d
GE9S	48,4	TA	223	3	17	159

GE9H a	49,2	TA	91	3	36	212
GE5 a	49,5	TA	114	1	29	216
GE9S	48,4	Estufa 30 min/60°C	Libre de polvo fuera del horno	4	44	174
GE9H a	49,2	Estufa 30 min/60°C	Libre de polvo fuera del horno	10	55	211
GE5 a	49,5	Estufa 30 min/60°C	Libre de polvo fuera del horno	6	49	216

Tabla 8: Recubrimientos transparentes, rendimientos

(Parte 2 - poliésteres CE-GEx solos, sin Acryl-CE (10))

Parte 3 - poliésteres CE-GEx solos, sin Acryl-CE (10) / Curado a temperatura ambiente y secado a temperatura ambiente después de la estufa (DBTDL al 0,09% en peso)

CE-GEx	SC (%)	Vida útil (min)	Condiciones de secado	DFT (min) <i>Torundas de algodón</i>	Dureza Koenig (s)		
					6 h	24 h	7 d
GE9H a	69,8	42,4	TA	47	3	66	193
GE5 a	68,5	61,3	TA	73	3	55	191
GE9H a	69,8	42,4	Estufa 30 min/60°C	Libre de polvo fuera del horno	29	102	210
GE5 a	68,5	61,3	Estufa 30 min/60°C	Libre de polvo fuera del horno	12	69	205

5

Tabla 9: Recubrimientos transparentes, rendimientos

(Parte 3 - poliésteres de CE-GEx solos, sin Acryl-CE (10))

Observaciones

Parte 1

La vida útil es casi la misma, el tiempo libre de polvo es más corto para GE9Hb frente a GE5b.

10 Parte 2

El orden de dureza de 24 horas GE9H, GE5 y GE9S y el tiempo libre de polvo a temperatura ambiente es el mejor para GE9H.

Parte 3

15 El desarrollo de la dureza es el mejor para GE9H a temperatura ambiente y curado con calor, el tiempo libre de polvo a temperatura ambiente es más rápido para GE9H que para GE5; y con un contenido orgánico volátil de 300 g/l.

Ejemplo 4

Resina de poliéter

20 Los siguientes constituyentes se cargaron a un recipiente de reacción equipado con un agitador, un termómetro y un condensador: 134 gramos de di-trimetilol propano (DTMP), 900 gramos de neononanoato de glicidilo, GE9 H, 135,5 gramos de acetato de n-butilo (BAC) y 2,5 gramos de 2-octoato de estaño. La mezcla se calentó hasta su temperatura de reflujo de aproximadamente 180°C durante aproximadamente 4 horas hasta que el neononaoato de glicidilo se convirtió en un contenido de grupos epoxi de menos de 0,12 mg/g. Después de enfriar, el poliéter tenía un contenido de sólidos de aproximadamente el 88%.

25 Ejemplo 5

Preparación para la infusión al vacío de estructuras compuestas

ES 2 773 750 T3

Se preparó una resina para infusión al vacío de grandes estructuras tales como yates y turbinas eólicas mezclando 27,7 partes en peso de la combinación de agente de curado y 100 partes de la combinación de resinas epoxídicas descritas en este caso:

5 Combinación de resinas epoxídicas: 850 partes en peso de Epikote 828 y 150 partes de neononanoato de glicidilo, GE9 H.

Combinación de agente de curado: 650 partes en peso de Jeffamine D230 y 350 partes en peso de isoforona diamina (IPDA).

Jeffamine D230 es una polioxialquilenaminas disponible de Huntsman Corporation. Epikote 828 es una resina epoxídica disponible de Momentive Specialty Chemicals

10 Ejemplo 6

Ejemplo de suelo plástico y compuesto de parcheo

Los componentes presentados en la tabla a continuación se mezclaron para la preparación de un compuesto para pisos plásticos.

COMPONENTE BASE	Peso (partes)	Volumen (partes)	Proveedor
EPIKOTE 828LEVEL	63,2	126,3	Momentive
GE9 H	11,1	22,3	
Byk A530	4,8	13,4	Byk Chemie
<i>Mezclar los aditivos en la resina EPIKOTE antes de la adición de carga</i>			
Total	79,1	162,0	
CARGAS	Peso (partes)	Volumen (partes)	Proveedor
Arena 1-2 mm	582,3	496,4	SCR Sibelco
Arena 0,2-0,6 mm	298,4	254,4	SCR Sibelco
Total	880,7	750,8	
<i>Dispersar en el componente base usando una mezcladora de hormigón</i>			
COMPONENTE DE AGENTE DE CURADO	Peso (partes)	Volumen (partes)	Proveedor
EPIKURE F205	40,2	87,2	Momentive
Total	40,2	87,2	
<i>Mezclar bien el agente de curado con la base de resina EPIKOTE y las cargas antes de la aplicación</i>			
Formulación total	1000,0	1000,0	

Ejemplo 7

15 Formulación para un suelo autonivelante a base de agua

Los componentes presentados en la tabla a continuación se mezclaron para la preparación de un sistema de suelo autonivelante a base de agua.

COMPONENTE DE AGENTE DE CURADO (A)	Peso (partes)	Proveedor	Comentario
EPIKURE 8545-W-52 (HEW = 320 g/eq)	164,00	Momentive	
EPIKURE 3253	4,00	Momentive	Acelerador
BYK 045	5,00	BYK CHEMIE	antiespumante
Antiiterra 250	4,00	BYK CHEMIE	Dispersante
Byketol WS	5,00	BYK CHEMIE	Agente humectante
Bentone EW (3% en agua)	20,00	Elementis	Antiasentamiento

ES 2 773 750 T3

<i>Mezclar el aditivo en los agentes de curado EPIKURE antes de la adición de carga</i>			
Dióxido de titanio 2056	50,00	KronosTitan	
<i>Dispersar el pigmento durante 10 minutos a 2000 rpm.</i>			
EWO-Heavy Spar	195,00	Sachtleben Chemie	Sulfato de bario
Cuarzo en polvo W8	98,00	Westdeutsche Quarzwerke	
<i>Dispersar las cargas a 2000 rpm durante 10 minutos</i>			
Agua	55,00		
Arena 0,1-0,4 mm	400,00	Euroquarz	
Componente A total	1000,00		
COMPONENTE DE RESINA (B)			
EPIKOTE 828LVEL	81,00	Momentive	
GE9 H	19,00		
<i>Mezclar (B) en (A)</i>			
Formulación total A + B	1081,00		

Características de formulación

Cargas+Pigmento /

Razón de aglutinante	3,9	en peso
PVC	37,7	% v/v
Densidad	1,9	g/ml
Contenido de agua	12,5	% m/m

Ejemplo 8

Los aductos de neononanoato de glicidilo, GE9 H o S y ácido acrílico o ácido metacrílico

- 5 Los aductos de neononanoato de glicidilo GE9H con ácido acrílico (aducto ACE) y con ácido metacrílico (aducto MACE) son monómeros acrílicos que pueden usarse para formular polímeros (met)acrílicos con función hidroxilo.

Composición de las entradas de aductos en partes en peso

	Aducto de ácido acrílico	Aducto de ácido metacrílico
Carga inicial del reactor		
GE9H	250	250
Ácido acrílico	80	
Inhibidor radical de ácido metacrílico		96,5
Catalizador de 4-metoxifenol	0,463	0,463
DABCO T9 (0,07% en peso de éster glicidílico)	0,175	0,175

- Se cargan DABCO T9 y 4-metoxifenol (185 ppm calculado sobre el peso del éster glicidílico) al reactor.
- La reacción se realiza con flujo de aire (para recircular el inhibidor radical).
- La carga del reactor se calienta lentamente con agitación constante hasta aproximadamente 80°C, cuando comienza una reacción exotérmica, aumentando la temperatura hasta aproximadamente 100°C.
- Se mantiene la temperatura de 100°C, hasta que se alcanza un contenido de grupos epoxi por debajo de 30 meq/kg. La mezcla de reacción se enfría hasta temperatura ambiente.

Ejemplo 9

- 15 Resinas acrílicas para recubrimientos transparentes de acabados nuevos de automóviles con alto contenido de sólidos

Se purgó con nitrógeno un reactor de vidrio equipado con agitador, y se calentó la carga inicial del reactor hasta 160°C. Se añadió gradualmente la mezcla de monómeros que incluía el iniciador al reactor a través de una bomba durante 4 horas a esta temperatura. Luego se introdujo iniciador adicional en el reactor durante otro periodo de 1 hora a 160°C. Finalmente, se enfría el polímero hasta 135°C y se diluye hasta un contenido de sólidos de aproximadamente el 68% con xileno.

5

Carga inicial del reactor	% en peso	en reactor de 1 l (g)
GE 9H o GE9S	28,2	169,1
Xileno	2,7	16,2
Materiales de alimentación	% en peso	en reactor de 1 l (g)
Ácido acrílico	10	59,8
Metacrilato de hidroxietilo	16,0	96,0
Estireno	30,0	180,0
Metacrilato de metilo	15,8	95,0
Peróxido de di-t-amilo	4,0	24,0
Xileno	8,3	49,8
Tras la cocción	% en peso	en reactor de 1 l (g)
Peróxido de di-t-amilo	1,0	6,0
Xileno	3,0	18,0
Adición de solvente a 130°C	% en peso	en reactor de 1 l (g)
Xileno	50,8	305,0
Contenido de sólidos final	61,8%	
Contenido de hidroxilo	4,12%	

Ejemplo 10

Recubrimientos transparentes para acabados nuevos de automóviles

Se combinaron los disolventes para producir una mezcla diluyente de la siguiente composición:

Diluyente	% en peso en la combinación de disolventes, teoría
Tolueno	30,1%
ShellSolA	34,9%
acetato de 2-etoxietilo	10,0%
acetato de n-butilo	25,0%
Total	100%

Luego se formuló un recubrimiento transparente con los siguientes componentes (partes en peso).

Resina de ejemplo ej. 9	Desmodur N3390	BYK al 10% en peso en ButAc	DBTDL al 1% en peso en ButAc	Diluyente
80,1	27,01	0,53	1,17	40,45

10

Propiedades del recubrimiento transparente	GE9H	GE9S
Contenido orgánico volátil	480 g/l	481 g/l
Viscosidad inicial	54 cP	54 cP
Tiempo libre de polvo	12 minutos	14,5 minutos
Dureza Koenig después de 6 horas	8,3 s	7,1 s

Ejemplo 11

Resinas acrílicas para capas de acabado de primer acabado de automóviles

Polímeros acrílicos a base de GE9H (28%) para recubrimientos transparentes de primer acabado de contenido medio de sólidos

- 5 Se purga con nitrógeno un reactor para polioles acrílicos y se calienta la carga inicial del reactor hasta 140°C. A esta temperatura, se añade la mezcla de monómeros que incluye el iniciador durante 4 horas al reactor a través de una bomba. Se alimenta iniciador adicional en el reactor durante una hora, y luego se mantiene la mezcla a 140°C para completar la conversión en una reacción posterior. Finalmente, se enfría el polímero y se diluye con acetato de butilo hasta un contenido de sólidos de aproximadamente el 60%.

10 Formulación de pintura

Las lacas transparentes se formulan a partir de los polímeros acrílicos mediante la adición de Cymel 1158 (agente de curado de CYTEC) y disolvente para diluir hasta viscosidad de pulverización. La acidez del polímero es suficiente para catalizar el procedimiento de curado, por tanto, no se añade catalizador de ácido adicional. La laca se agita bien para obtener una composición homogénea.

	Entradas (partes en peso)
Carga inicial del reactor	
GE 9H	164,40
Xileno	147,84
Mezcla de monómeros	
Ácido acrílico	53,11
Metacrilato de butilo	76,88
Acrilato de butilo	48,82
Metacrilato de hidroxietilo	27,20
Estireno	177,41
Metacrilato de metilo	47,31
Iniciador	
Peróxido de di-terc-amilo (DTAP)	8,87
Adición posterior	
Peróxido de di-terc-amilo	5,91
Disolvente (para diluir hasta el 60% de sólidos)	
Acetato de butilo	246,00
Total	1000,0

15 Formulaciones de laca transparente y propiedades de los polímeros

	Entradas (parte en peso)
Componentes	
Polímero acrílico	60,0
Cymel 1158	8,8
Acetato de butilo (a viscosidad de aplicación)	24,1
Propiedades	
Contenido de sólidos [% m/m]	45,3
Densidad [g/ml]	0,97
VOC [g/l]	531

Aplicación y curado

Los recubrimientos se aplican con una recubridora de barras en los paneles Q para lograr un espesor de película seca de aproximadamente 40 µm. Los sistemas se evaporan a temperatura ambiente durante 15 minutos, luego se

ES 2 773 750 T3

hornean a 140°C durante 30 minutos. Las pruebas en los sistemas curados se llevan a cabo después de 1 día a 23°C.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la síntesis de éster glicidílico a partir de oligómeros de buteno, que comprende:
 - 5 (a) oligomerizar butenos o precursores de buteno en presencia de un catalizador caracterizado porque la olefina tiene una fracción en peso de isobuteno de al menos el 50% en peso de la fracción total de alqueno de la alimentación de mezcla y porque la mezcla posterior de derivado de ácido neonanoico (ácidos C9) obtenida mediante un procedimiento de este tipo proporciona una mezcla en la que la suma de la concentración de los isómeros bloqueados y de los isómeros altamente ramificados es de al menos el 50%, preferiblemente por encima del 60%, lo más preferiblemente por encima del 75%, o porque la olefina tiene
 - 10 una fracción en peso de isómeros de n-buteno de al menos el 50% en peso de la fracción total de alqueno de la alimentación de mezcla, y la mezcla posterior de derivados de ácido neonanoico (ácidos C9) proporcionará una mezcla en la que la suma de la concentración de los isómeros bloqueados y altamente ramificados es como máximo del 55%, preferiblemente por debajo del 40% y lo más preferiblemente por debajo del 30%,
 - 15 (b) convertir los oligómeros de buteno de la etapa (a) en ácidos carboxílicos que son un átomo de carbono más largos, y
 - (c) convertir los ácidos carboxílicos en los ésteres glicidílicos correspondientes.
2. Composición de aglutinante que comprende los ésteres glicidílicos obtenidos según la reivindicación 1, que se hace reaccionar en resinas tales como un poliéster con función hidroxilo, o un poliéter con función hidroxilo, o unas resinas acrílicas con función hidroxilo o una mezcla de los mismos.
- 20 3. Uso de los ésteres glicidílicos obtenidos según la reivindicación 1, en combinación con resinas epoxídicas como diluyente reactivo.
4. Uso de los ésteres glicidílicos obtenidos según la reivindicación 1, en un producto de reacción con ácido acrílico o ácido metacrílico y uso de los mismos.
5. Aglutinante según la reivindicación 2, en el que el poliéster de hidroxilo se caracteriza por un índice de hidroxilo calculado por encima de 100 mg de KOH/g y un peso molecular promedio (MW) inferior a 5000.
- 25 6. Aglutinante según la reivindicación 2, en el que el poliéter de hidroxilo se caracteriza por un índice de hidroxilo calculado por encima de 120 mg de KOH/g y un peso molecular promedio (MW) inferior a 4500 DA.
7. Aglutinante según la reivindicación 2, en el que las resinas acrílicas con función hidroxilo se caracterizan por un índice de hidroxilo calculado de entre 50 y 180 mg de KOH/g y un peso molecular promedio (MW) de entre 2500 y 50000 DA.
- 30 8. Aglutinante según las reivindicaciones 5 a 7, en el que la mezcla posterior de derivado glicidílico neonanoico (ácidos C9) obtenida mediante el procedimiento según la reivindicación 1 tiene una composición de isómeros en la que la suma de la concentración de los isómeros bloqueados y de los isómeros altamente ramificados es de al menos el 50%, preferiblemente por encima del 60% y lo más preferiblemente por encima del 75%.
- 35 9. Aglutinante según las reivindicaciones 5 a 7, en el que la mezcla posterior de derivado glicidílico neonanoico (ácidos C9) obtenida mediante el procedimiento según la reivindicación 1 tiene una composición de isómeros en la que la suma de la concentración de isómeros bloqueados y altamente ramificados es como máximo del 55%, preferiblemente por debajo del 40% y lo más preferiblemente por debajo del 30%.
- 40