



267804

30 M

267804

MEMORIA DESCRIPTIVA
 de una Patente de Invención a nombre de:
 FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
 de nacionalidad alemana, domiciliada en
 LEVERKUSEN (Alemania); por: "PROCEDIMIENTO
 PARA LA OBTENCION DE MEZCLAS ENDURECIBLES
 DE POLIESTER NO SATURADO, Y COMBINACIONES
 DE ETILENO MONOMERAS POLIMERIZABLES EN
 EN ELLAS".-

... ..

Es conocida la práctica de acelerar las reacciones de polimerización provocadas por peróxidos orgánicos formadores de radicales, por adición de pequeñas cantidades de efecto catalítico de una combinación de cobalto. El aceleramiento es particularmente típico cuando se emplean hidroperóxidos orgánicos, tales como peróxido de ciclohexanona, peróxido de metil-etilcetona, peróxido de metil-isobutilcetona e hidroperóxido de cumol, como formadores de radicales, por lo que las polimerizaciones pueden realizarse a una temperatura poco elevada y, con frecuencia, incluso sin aportación de calor. Estas combinaciones de acelerantes de hidroperóxido tienen gran importancia para el endurecimiento - basado en una polimerización

5

10



267804 3

15 mixta reticulante - de las mezclas de poliesteres no saturados, llamadas con frecuencia "Resinas de poliester no saturadas", las cuales contienen los restos de ácidos etilencarboxílicos α , β - no saturados, y de combinaciones de etileno monómeras, polimerizables, tales como combinaciones de vinilo, acrílo, metacrilo o alilo.

20 En la técnica se han acreditado solamente las combinaciones de cobalto que son fácilmente solubles en las resinas de poliéster no saturadas, independientemente de la composición, puesto que las mismas deben entremezclarse rápidamente y con uniformidad. Después, las mezclas con contenido de cobalto tampoco tienen que presentar ninguna floculación, después de un pro-
25 longado almacenamiento y, por último, la combinación de cobalto no debe producir ninguna turbidez en el producto endurecido.

30 Sin embargo las combinaciones de cobalto que responden a estos requerimientos, tales como las sales de cobalto preferentemente utilizadas de ácidos carboxílicos superiores saponificantes, por ejemplo el octoato, resinato y linoleato, después las sales de cobalto de semiésteres de ácido dicarboxí-
lico así como las combinaciones asimismo ya sugeridas con co-
balto enlazado en forma de quelato del tipo del éster acetáceti-
co de cobalto y acetilacetonato de cobalto, tienen el inconveniente de que los productos endurecidos que se obtienen con el
35 empleo de estos acelerantes tienen con frecuencia una tonalidad verdosa. Esta tonalidad verdosa es favorecida por bajas temperaturas de endurecimiento. Las resinas de poliéster menos reactivas son más propensas a la coloración, pero en los tipos

267804 3



40 reactivos en los que la tonalidad rosa de mucha menor intensidad
no perjudicial de la mezcla de partida mezclada con acelerantes de
cobalto se conserva corrientemente también en el producto endure-
cido, tampoco se tiene la suficiente seguridad de una eliminación
45 de la tonalidad verdosa. Esta tonalidad verdosa es particularmente
acentuada cuando se endurece a temperatura ambiente y existe una
superficie grande en comparación con el volumen, o sea cuando el
calor que se produce durante el endurecimiento puede evacuarse
con facilidad, como sucede, por ejemplo, con el empleo como barniz
de las resinas de poliéster no saturadas.

50 Se supone que el cambio de color desde rosa pálido a
verde oscuro que se produce en el endurecimiento de resinas de
poliéster no saturadas con hidroperóxidos y acelerantes de co-
balto solubles, es debido a que el cobalto bivalente es oxidado
por el hidroperóxido en forma del trivalente.

55 Estas tonalidades verdosas pueden evitarse, como es
sabido, por adición de combinaciones del fósforo trivalente, o
sea ácido fosforoso ó ésteres de éste ácido. Sin embargo se
produce entonces un retardamiento del "Tiempo de gelatinación", es
decir el tiempo que transcurre desde el entremezclado del peróxi-
60 do hasta la gelatinación de la resina de poliéster. Este retardo
es de observar principalmente cuando ha permanecido almacenada
durante largo tiempo una mezcla de resina de poliéster no saturada,
oportunamente mezclada con acelerantes de cobalto y ácido fosforo-
so, hasta el tratamiento ulterior, es decir hasta que se lleva a
65 cabo el endurecimiento por entremezclado de un peróxido.

Después es también sabido que se pueden acortar los
tiempos de gelatinación en sí, principalmente en presencia de



257804

30

70

acelerantes de cobalto, si además de estos acelerantes se agregan todavía, en caso dado, adicionalmente otros catalizadores denominados "Promotores", de preferencia aminas. Los promotores más activos son las aminas aromáticas terciarias. Las aminas secundarias y primarias aromáticas, así como las terciarias, secundarias y primarias alifáticas tienen una actividad algo menor, También las poliaminas pueden ser eficaces como promotores.

75

La presencia de varios grupos hidroxilo en hidroxiaminas tiene por consecuencia, según se ha comprobado, el que disminuye el efecto activador de la amina y, con frecuencia, se produce incluso una inhibición de la polimerización. Así mientras que, por ejemplo la dietiletanolamina es todavía un buen activador, con el empleo de trietanolamina se observa un retardo del

80

tiempo de gelatinación. Pero el acortamiento del tiempo de gelatinación con ayuda de aminas en presencia de acelerantes de cobalto tiene el inconveniente de que se obtienen siempre productos endurecidos con una tonalidad más intensa todavía

85

que los que resultan sin adición de amina. Así, numerosas aminas, tales como dipropilamina, dibutilamina, dietiletanolamina, tripropilamina, tributilamina y dodecilamina intensifican la tonalidad verdosa. Otras, tales como dimetilnilina y dimetil-p-toluidina, dan lugar a productos endurecidos muy amarillos hasta pardos, en tanto que las poliaminas, tales como dietilentriamina, hexametilendiamina y tetraetilenpentamina provocan vivas tonalidades rojas y violeta, las cuales son sensiblemente más intensas que la ligera tonalidad rosa de la resina de poliéster conteniendo solamente el aceleramiento de cobalto.

90



267804 30

95 Ahora se ha descubierto sorprendentemente que con
el empleo combinado de ácidos del fósforo o de tales combi-
naciones capaces de formar estos ácidos en el poliéster, y
de aminas reductoras del tiempo de gelatinación, se evita
la tonalidad verdosa y no se prolonga el tiempo de gelatina-
100 ción. Aunque la solución de poliéster mezclada con combina-
ciones de fósforo y acelerantes de cobalto haya estado alma-
cenada durante largo tiempo, el tiempo de gelatinación no
se prolonga, o a lo sumo sólo de forma insignificante, siempre
que el endurecimiento se realice en presencia de una amina a-
105 cortadora del tiempo de gelatinación. A este respecto es in-
diferente el momento en que se agrega la amina a la resina
de poliéster para mezclarla con ésta.

 Como combinaciones de fósforo apropiadas pueden
citarse, por ejemplo, las siguientes:

110 Acido fosfórico, ácidos pirofosfóricos, ácido fos-
foroso, ácidos fosfónicos, ácidos fosfínicos, ácidos fosfo-
nosos, amidas o ésteres parciales de estos ácidos, pentóxido
de fósforo, trióxido de fósforo, pentacloruro de fósforo,
triclорuro de fósforo, oxiclорuro de fósforo, oxibromuro de
115 fósforo y esterhalogenuros de los ácidos del fósforo; después,
las correspondientes combinaciones tiofosfóricas, tales como
tiocloruro de fósforo, amidas del ácido tiofosfórico y ester-
halogenuros del ácido tiofosfórico.

 Unos acelerantes de amina apropiados son, por ejem-
120 plo; propilamina, butilamina, amilamina, dodecilamina, estearil-
amina, dipropilamina, dibutilamina, trietilamina, dietiletanol-



30 MAR

125 aminas, tripropilamina, tributilamina, triamilamina, trihexilamina, tetrahidroquinoleina, morfolina, N,N'-tetrametil-etilendiamina, 1-amino-3-metil-aminopropano, dimetilanilina, dietilanilina, dimetil-p-toluidina, dimetil-p-toluidina y N-hidroxi-etil-anilina.

130 La aminas se agregan convenientemente a las resinas de poliéster no saturadas o a los acelerantes de cobalto. A las citadas combinaciones de fósforo de las puede introducir a alta temperatura agitandolas en el poliéster fundido. Pero caso de no surgir ninguna dificultad de disolución, también se las puede agregar a las resinas de poliéster, es decir a las soluciones de poliéster no saturado en un monómero polimerizable, o el acelerante de cobalto.

135 Por regla general las combinaciones con contenido de fósforo son plenamente activas inmediatamente después de su adición. Sin embargo algunas combinaciones, por ejemplo tiocloruro de fósforo y esterhalogenuros de los ácidos tiofosfóricos, no alcanzan toda su eficacia hasta varios días después de su adición.

140 Para la dosificación más ventajosa de las combinaciones de fósforo es decisivo el contenido de cobalto, que por regla general oscila aproximadamente entre 0,01 y 0,05 % referido a la resina de poliéster no saturada. Al mismo tiempo la reactividad del poliéster desempeña también su papel por cuanto que
145 los tipos muy reactivos requieren menores adiciones que los de menor reactividad. La cantidad necesaria puede determinarse fácilmente en cada caso mediante sencillos ensayos. Por lo general es suficiente aproximadamente 0,1 hasta 3,0 átomos-gramo de fósforo por cada átomo-gramo de cobalto.

267804



150

La concentración de las aminas a emplear en combinación con las combinaciones de fósforo depende en gran parte de la naturaleza de la amina así como de la concentración de la combinación conteniendo fósforo. Aquí también se puede determinar la concentración más ventajosa por medio de sencillos ensayos. De ordinario basten unas adiciones aproximadamente desde 0,001 hasta aproximadamente 0,5% de amina, referido a la resina de poliéster no saturada. Las dosificaciones superiores a las señaladas pueden ser nocivas ya que entonces pueden aparecer otra vez las coloraciones típicas de las aminas.

155

160

Incluso después de varias semanas de almacenamiento no se pudo apreciar antes ni después del endurecimiento de las resinas de poliéster, ninguna clase de efectos perjudiciales de las adiciones de combinaciones de fósforo y aminas en las correspondientes concentraciones, tales como floculaciones o turbideces.

165

170

En los ejemplos expuestos a continuación, todos los datos cuantitativos se refieren a partes en peso. Para la determinación del tiempo de gelatinación y para enjuiciar el color de los productos endurecidos sirven unas muestras de 10 g en tubos de ensayo, los cuales permanecieron en un baño maría conservado a 20° mediante un termostato para la evacuación del calor de reacción hasta el envejecimiento.

Ejemplo 1

175

Un poliéster preparado por condensación de 235 partes de anhídrido maléico y 828 partes de anhídrido ftálico con



267804

180

185

738 partes de butandiol-1,3 con adición simultánea de 0,5 partes de hidroquinona, se disuelve en las mismas partes de estírol. En la Tabla I se indican los tiempos de gelatinación de la solución de poliéster obtenida de esta manera así como los colores de sus productos endurecidos, en la catálisis con diversas combinaciones de cobalto y diferentes hidroperóxidos. Dicha Tabla contiene además los datos correspondientes de las soluciones de poliéster modificadas adicionalmente con distintas combinaciones de fósforo y, según la idea del invento, con combinaciones de fósforo y diferentes aminas. La adición del hidroperóxido tiene siempre lugar al final, y siempre que no se indique otra cosa, sin conservación intermedia después de la adición de las demás sustancias.

267804



% amina en la solución de poliéster	% peróxido en la solución de poliéster	Tiempo de gelatinación (minutos)	Color del producto duro
-	2,0 peróxido de ciclohexanona	33	verde
-	2,0 "	26	verde oscuro
-	2,0 peróxido de metil-etilcetona	28	verde
-	2,0 peróxido de ciclohexanona	33	verde
-	2,0 peróxido de ciclohexanona	56	rosa claro
0,21 dodecilamina	2,0 "	35	" "
-	2,0 "	40	rosa
0,30 Di-n-butylamina	2,0 "	26	"
-	2,0 "	61	rosa claro
0,06 dimetilnilina	2,0 "	30	amarillo claro
-	2,0 "	45	rosa claro
0,28 dietil-etanol-amina	2,0 "	28	casi incoloro
-	2,0 "	40	casi incoloro
0,10 tri-etilamina	2,0 "	30	" "
-	2,0 "	50	rosa claro
0,20 tri-n-butyl-amina	2,0 "	30	casi incoloro
-	2,0 "	65	rosa claro
0,15 di-n-propilamina	2,0 "	32	casi incoloro
-	2,0 peróxido de metil-etilcetona	60	rosa claro
0,11 isobutilamina	2,0 "	26	amarillo claro
-	2,0 peróxido de ciclohexanona	40	amarillo claro
0,015 N- β -oxietil-anilina	2,0 "	30	amarillo claro

- 9
T a b l a 1

% Combinación de fósforo en la solución de poliéster	Clase	Aceleradores de cobalto %cobalto en la solución de poliéster	Atomo-gramo de fósforo por 1 atomo-gramo de cobalto	
-	Naftenato de cobalto	0,016	-	
-	"	0,048	-	
-	Octoato de cobalto	0,016	-	
-	Ester acetático de cobalto	0,016	-	
0,016	Acido fosfórico ¹⁾ (H ₃ PO ₄ · 1/2 H ₂ O)	Naftenato de cobalto	0,016	0,55
0,016	"	"	0,016	0,55
0,048	"	"	0,048	0,55
0,048	"	"	0,048	0,55
0,011	Acido pirofosfórico ²⁾	"	0,016	0,46
0,011	"	"	0,016	0,46
0,05	Pentabromuro fosfórico ³⁾	"	0,016	0,43
0,05	"	"	0,016	0,43
0,022	Oxocloruro de fósforo ⁴⁾	"	0,016	0,53
0,022	"	"	0,016	0,53
0,047	Dicloruro del ácido 2-fenil-2-cloretil-1-fosfónico ³⁾	"	0,016	0,67
0,047	"	"	0,016	0,67
0,015	Acido fosfórico-mo no ester acetático no-n-butiléster + de cobalto	"	0,016	0,69
0,019	ácido fosfórico-di-n-butiléster ⁴⁾	"	0,016	0,69
0,015	" + 0,019	"	0,016	0,69
0,015	" + 0,019	"	0,016	0,69
0,015	" + 0,019	"	0,016	0,69
0,089	Tiocloruro fosfórico ⁵⁾	Naftenato de cobalto	0,016	1,94
0,089	"	"	0,016	1,94

1) Mezclado con el poliéster no saturado, a 140°.
 2) Mezclado con el poliéster no saturado a 180°
 3) Mezclado con el poliéster no saturado, a 90°
 4) Agregado a la solución de poliéster no saturada, a temperatura ambiente.
 5) Mezclado con la solución de poliéster no saturada, a 70°. La adición del hidrógeno peróxido se realiza después de 4 días de conservación de la solución de poliéster modificada con tiocloruro fosfórico, a 40°



267804

Ejemplo 2

240 Los ensayos recopilados en las Tablas II y III basados en la solución de poliéster no saturada descrita en el ejemplo 1, muestran que en el empleo combinado según el invento de combinaciones de fósforo y aminas, el tiempo de gelatinación depende en gran modo del tiempo de conservación. En estos ensayos, la solución de poliéster no saturada, descrita en el ejemplo 1, está graduada en un contenido de cobalto de 0,016% por adición de naftenato de cobalto. Además según las tablas II y III, contiene combinaciones de fósforo y, eventualmente aminas. Se produce el endurecimiento por entremezclado con 2,0% de peróxido de ciclohexanona, después de haber permanecido almacenadas durante distintos periodos de tiempo las soluciones

245

250 de poliéster dotadas de las adiciones mencionadas.

T a b l a II

Adición: 0,019% Di-n-butil-fosfórico + 0,015% mono-n-butil fosfórico¹⁾

255	Tiempo de almacenamiento a temp. ambiente	sin amina Tiempo de gelatinación	Color del producto endurecido	+ 0,27% Di-n-butilamina Tiempo de gelatinación	Color del producto endurecido
	1 día	75 minutos	rosa claro	33 minutos	casi incoloro
	6 días	3,5 horas	rosa claro	42 minutos	casi incoloro
260	2 meses	4,5 horas	rosa claro	42 minutos	casi incoloro

T a b l a III

Adición: 0,010% ácido fosforoso²⁾



	sin amina		+ 0,3% dietiletanolamina		
265	Tiempo de al- macenamiento a 40°	Tiempo de gelatina- ción	Color del pro- ducto endure- cido	Tiempo de gelatina- ción	Color del pro- ducto endure- cido.
	1 día	1,5 horas	rosa claro	36 minutos	casi incoloro
	3 días	2,5 horas	rosa claro	38 minutos	casi incoloro
	10 días	4 horas	rosa claro	38 minutos	casi incoloro

- 270
- 1) Véase nota 4 en la Tabla I
 - 2) Agregado al poliéster no saturado, 180°

Ejemplo 3

275

Un poliéster no saturado preparado por condensación de 297 partes de anhídrido maléico y 833 partes de anhídrido ftálico con 674 partes de propilenglicol-1,2 con edición simultánea de 0,45 partes de hidroquinona, se disuelve en las mismas partes de estírol. Después de la catalización con 0,016% de cobalto, agregado en forma de una solución de naftenato de cobalto en toluol, y después con 2,0% de peróxido de ciclohexanona, la solución

280

de poliéster se gelatiniza a 20° después de 22 minutos formando un producto endurecido de tonalidad verde.

285

Sin embargo si antes de la disolución en estírol se introduce, agitando al mismo tiempo, 0,017% de pentóxido fosfórico en el poliéster no saturado, a 140° y se cataliza como se dijo anteriormente la solución de poliéster no saturada obtenida de esta manera, a la que se agrega todavía 0,16% de n-propilamina en mezcla con la solución de naftenato de cobalto empleada, se obtiene entonces con un tiempo invariable de gelatinación, un producto endurecido incoloro.



267804

290 Si con ayuda de una pistola pulverizadora se aplican
sobre madera de arce descolorada las dos soluciones de poliéster
catalizadas, a las que de forma ya conocida se agrega todavía
1,4% de una solución de parafina al 10% en toluol para conseguir
un secado superficial, los dos barnices de resina de poliéster,
295 a temperatura ambiente y después de 2 a 3 horas, dan por resul-
tado unas películas de barniz secas que tienen tonalidad verdosa
en la solución de poliéster no modificada y, en cambio, son in-
coloras en el barniz mezclado con pentóxido fosfórico y propil-
amina.

300 La diferencia de color persiste incluso después del
esmerilado y pulido de los barnizados inicialmente mate por la
parafina precipitada por lo que el propio color claro de la ma-
dera queda a la vista únicamente en el barniz según el invento.

Ejemplo 4

305 La solución de estírol al 50% de un poliéster no sa-
turado, obtenido por condensación de 882 partes de anhídrido
maléico y 1332 partes de anhídrido ftálico con 1098 partes de
glicol y 963 partes de éter de trimetilolpropan-dialilo bajo
adición simultánea de 0,43 partes de hidroquinona endurece
310 después de la incorporación de 0,016% de cobalto, agregado en
forma de una solución al 20% de nftenato de cobalto en toluol,
así como 2,0% de peróxido de ciclohexanona a 20° después de
un tiempo de gelatinación de 10 minutos, bajo la configuración
de un producto de tonalidad verde.

315 Si a la solución de poliéster se le agrega 0,038% de
N,N'-tetrametil-etilendiamina, así como 0,062% de una mezcla de
ácido mono-iso-octil-fosfórico y ácido di-iso-octil-fosfórico,

267804



320

tal como se obtiene por reacción de un mol de pentóxido fosfórico con 4 moles de 2-etil-hexanol-(1), se obtiene entonces con idéntica catalización y tiempo invariable de gelatinación un producto endurecido casi incoloro.

. - . N O T A . - .

Se reivindica como nuevo y de propia invención

325

1.- Procedimiento para la obtención de mezclas endurecibles de poliéster no saturado y combinaciones de etileno monómeras polimerizables en ellas, caracterizado porque a las mezclas con un contenido de peróxidos orgánicos, de preferencia hidroperóxidos, como formadores de radicales, acelerantes de cobalto solubles y combinaciones de fósforo se adicionan ácidos del fósforo o combinaciones de fósforo formadoras de tales ácidos así como aminas aceleradoras de la polimerización.

330

335

2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque en las mezclas, por cada átomo-gramo de cobalto entran aproximadamente 0,01 hasta unos 3,0 átomos-gramo de fósforo, y la adición de aminas es aproximadamente de 0,001 hasta aproximadamente 0,5% en peso, referido a las mezclas endurecibles.

340

3.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE MEZCLAS ENDURECIBLES DE POLIÉSTER NO SATURADO, Y COMBINACIONES DE ETILENO MONOMERAS POLIMERIZABLES EN ELLAS.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 MAY. 1961

Carlo Grandi