



-3 M

278 893

MEMORIA DESCRIPTIVA  
de una Patente de Invención a nombre de:  
FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
de nacionalidad alemana, domiciliada en  
LEVERKUSEN (Alemania); por: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE MEZCLAS DE POLIESTERES NO SATURADOS ENDURECIBLES A TEMPERATURA AMBIENTE EN FORMA DE PLASTICOS NO VERDOSOS Y COMBINACIONES ETILENICAS MONÓMERAS POLIMERIZABLES EN ELLAS".

8 8 8 8 8 8 8 8

5 Es conocida la práctica de acelerar las reacciones de polimerización que se desarrollan por peróxidos orgánicos formadores de radicales, mediante la adición de pequeñas cantidades catalíticas de una combinación de cobalto. Para ello se utilizan de preferencia las sales de cobalto de ácidos orgánicos superiores, por ejemplo el naftenato, resinato, linoelato u octoato, pero también son apropiadas las sales solubles de cobalto de ácidos polior

278893



génicos parcialmente esterificados, así como combinaciones con cobalto combinado en forma de quelato, por ejemplo acetilacetato de cobalto y ester acetacético de cobalto.

Quando se emplean cetoperóxidos, tales como los diferentes cetoperoxidos de metiletilo, cetoperóxidos de metilisobutilo así como peróxidos de ciclohexanona, eventualmente también en mezcla con otros peróxidos, tales como peróxidos de lauroilo, peróxido de benzoilo, hidropéroxido de cumol, hidropéroxido de 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno, hidropéroxido terciario de butilo, butilperóxido di-terciario y butilperbenzoato terciario, el aceleramiento es tan pronunciado que las polimerizaciones se inician ya a temperatura ambiente y terminan sin aportación de calor.

Debido a esta ventaja, los peróxidos de la citada clase se utilizan en gran escala combinados con acelerantes de cobalto para el endurecimiento de las mezclas de poliesteres no saturados, las cuales son llamadas corrientemente, y también a continuación, "resinas de poliester", que contienen restos de ácidos dicarboxílicos  $\alpha, \beta$ -no saturados y también se emplean combinaciones de etileno monomeras polimerizables. Pero como quiera que los peróxidos oxidan, en general, el cobalto inicialmente bivalente en cobalto trivalente coloreado de verde muy oscuro, existe frecuentemente el conocido y temido inconveniente de que los productos del endurecimiento quedan teñidos de verde, tanto más cuanto más baja es la temperatura de endurecimiento, o sea principalmente cuando el endurecimiento se hace a temperatura ambiente y se tiene una superficie grande en comparación con el volumen, por lo que el calor que se produce durante el endurecimiento puede evacuarse o irradiarse, como sucede por ejemplo con el empleo de resinas de poliester para la técnica de los barnices. El verdeado es particularmente molesto cuando unos fondos verde claro se

278893



recubren con capas de resina de poliester.

40 Las resinas de poliester no saturado con altos índices de acidez (desde 50 aproximadamente) y un elevado contenido de ésteres  $\alpha, \beta$ -no saturados del ácido dicarboxílico, son las únicas que están prácticamente libres de dicho inconveniente. Pero al estar almacenadas, estas resinas se enturbian e incluso segregan cristales. Muchas veces se mezclan estas resinas con resinas de poliesteres de menor contenido de restos  $\alpha, \beta$ -no saturados de ácido dicarboxílico con el fin de elastificar los productos del endurecimiento, si bien éstos vuelven entonces a verdear.

45 Para impedir el citado verdeado se sugirió oportunamente el agregar a las resinas de poliester dipenteno, ácido láctico, octoato de cinz, ácido fosforoso o sus ésteres. En forma análoga actúan también otras muchas adiciones, de preferencia ácidas o formadoras de 50 ácidos, en las resinas de poliester de sales solubles de los citados ácidos, entre ellas también las sales de cobalto que entonces pueden figurar en lugar de los citados acelerantes de cobalto. Por ejemplo pueden citarse: ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácidos fosfónicos, ácidos fosfínicos, ácidos fosfonosos, amidas o ésteres parciales de estos ácidos, pentóxido de fósforo, trióxido de fósforo, pentacloruro de fósforo, tricloruro de fósforo, oxiclорuro de fósforo, oxibromuro de fósforo y ésteres-halogenuro de los ácidos del fósforo, después combinaciones trifosfóricas, tales como tricloruro de fósforo, 55 amidas del ácido tiofosfórico y ésteres-halogenuros del ácido tiofosfórico, después también ácidos sulfónicos solubles, tales como ácido di-terc.butilnaftalensulfónico, luego ácido fórmico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido málico, ácido tartático, ácido cítrico, además ésteres parciales de los citados ácidos orgánicos polibásicos y derivados formadores de tales ácidos. 60 65

278893



70 Pero la eliminación del verdeado mediante dichas adiciones está ligada siempre a una disminución muy molesta de la "reactividad" de las resinas, como puede comprobarse fácilmente, por ejemplo, midiendo el tiempo de gelificación, es decir el tiempo que transcurre desde que se mezcla al peróxido bajo la resina ya entremezclada con los acelerantes de cobalto hasta llegar a la gelificación. Se obtienen tiempos de gelificación bastante largos si como acelerantes se emplean las citadas sales de cobalto solubles de los ácidos eficaces contra el verdeado, o si después del entremezclado con acelerantes de cobalto se almacenan las resinas de poliéster que suministran productos de endurecimiento no verdeados - en lo cual hay que contar también con las mencionadas resinas de elevado índice de acidez.

75 Puesto que los peróxidos con los acelerantes de cobalto en estado no diluido reaccionan con caracter explosivo y, con insuficiente dilución reaccionan también con detonaciones, al consumidor final se suministran por razones de seguridad, de preferencia, resinas ya entremezcladas con acelerantes de cobalto, a las que sólo hay que agregar todavía peróxido para el endurecimiento. Pero aquí es inevitable el tener que endurecer resinas que han estado almacenadas más o menos tiempo, o sea resinas de muy diferente reactividad. Pero frecuentemente las pérdidas de reactividad no solo tienen por lo demás, por consecuencia un retardo del envejecimiento, sino también productos que envejecen de forma incompleta. De todos modos pueden presentarse grandes dificultades de transformación, sin que por ello sea ya posible una moderna elaboración racional en la cinta continua.

80  
85  
90 Se ha descubierto ahora que las mencionadas pérdidas de reactividad de las resinas de poliester que suministran productos de endurecimiento no verdeados, pueden eliminarse con adiciones de fosfinas, arsinas y/o estibinas.

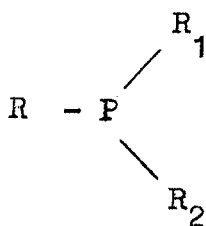


95

La sorprendente de ello es que no vuelven a aparecer coloraciones, ya que dichas adiciones que actúan como promotores provocan intensas coloraciones en las resinas formadoras de productos de endurecimiento teñidos de verde.

100

Cierto es que según la memoria de patente USA 2.520.601 las fosfinas de la fórmula general



105

en la que R significa alquilo o arilo, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> hidrógeno o alquilo aceleran la polimerización de resinas de poliéster por peróxidos de acilo, tales como peróxido de benzoilo, de lauroilo, de diacetil y de acetilbenzoilo, de tal modo que puede realizarse la misma sin aportación exterior de calor. Pero prescindiendo del hecho de que en este caso, como se desprende de una publicación posterior de Horner (Annalen 591, 108 (1955)), se discute el efecto acelerador de la fosfina, los propios ensayos realizados (cfr. la siguiente Tabla) dieron por resultado que por lo menos el endurecimiento - provocado por ceto peróxidos - de resinas de poliéster por fosfinas no es acelerado con seguridad ni con mucho en la medida que se logra mediante las combinaciones de cobalto.

115

120

% peróxido en la solución de poliester	% acelerante en la solución de poliester	Tiempo de gelificación *)	Productos de endurecimiento 24 horas después de la gelificación
2,0 cetoperóxido de metiletil	-	7 - 8 horas	blando, quebradizo
"	1,0 fenildimetilfosfina	3 - 4 horas	"
"	Naftenato de cobalto 0,016 cobalto	12 minutos	duro

276823



- 3 JUL

\*) Para la determinación del tiempo de gelatinización se usaron muestras de 10 g en tubos de ensayo, que para la evacuación del calor de la reacción, se dejaron al baño maría mantenido a 20° mediante un termostato.

Tanto más sorprendente es, por lo mismo, también el aumento adicional de la reactividad que producen las adiciones sugeridas por el invento de fosfinas, arsinas y estibinas en el endurecimiento provocado por el sistema acelerante de cobalto/cetoperóxidos y que tiene lugar a temperatura ambiente.

Según el invento se emplean, de preferencia, combinaciones lo menos volátiles posible y lo menos sensibles posible al aire. Ejemplos de las mismas son: trifenilfosfina, tritolilfosfina, difenilfosfina, dibencilfosfina, dioctilfosfina, fenildimetilfosfina, dietilnaftilfosfina, tributilfosfina, trioctilfosfina, tris-(oxietil)-fosfina, metilen-bis-difenilfosfina, triciclopentilfosfina, trifenilarsina, tribencilarsina, trioctilarsina, trifenilestibina, tridifenilestibina, trinaftilestibina y tritolilestibina.

Los mencionados promotores se agregan convenientemente a la resina de poliéster a temperatura ambiente o ligeramente más alta. Si se introducen las combinaciones a temperatura ambiente, muchas veces no tienen su plena actividad hasta pasados varios días, pero si se las mezcla a temperatura más elevada, adquieren inmediatamente su plena eficacia.

Para eliminar las pérdidas de reactividad es suficiente por lo general agregar 0,01 a 1 %, referido a las soluciones de resina. Deben evitarse cantidades que pasen sensiblemente por encima de este valor, pues todo exceso de dosificación pueden originar finalmente coloraciones en los productos de endurecimiento.



-3

155 Por poliésteres no saturados en el sentido del invento hay que entender como de costumbre, productos de la policondensación de ácidos dicarboxílicos  $\alpha, \beta$  -no saturados, tales como ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mesacónico y ácido citracónico, con polialcoholes tales como etilenglicol, dietilenglicol, propandiol, butandiol, hexandiol, trimetilolpropano y pentaeritrita. Una parte de los ácidos carboxílicos no saturados puede sustituirse por ácidos policarboxílicos saturados, por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido tetracloroftálico, ácido hexacloroendometilentetrahidroftálico y ácido trimelítico. Son posibles otras modificaciones más por incorporación de alcoholes monofuncionales, tales como butanol y alcohol tetrahidrofurfurílico, así como por incorporación de ácidos monobásicos tales como ácido benzoico, ácido oléico, ácido graso lino-  
160 léico, y ácido graso ricinénico.  
165

Se citan además mezclas de poliésteres no saturados con combinaciones monómeras no saturadas que, además de los restos de ácidos dicarboxílicos  $\alpha, \beta$  -no saturados, contienen todavía como constituyentes de los poliesteres restos  $\beta, \gamma$  -no saturados de éter, sean asimismo en forma de constituyentes de los poliésteres o como  
170 constituyentes de otros componentes de mezcla que, además de su propiedad para la polimerización mixta, son todavía secantes al aire.

Combinaciones monómeras, no saturadas, apropiadas para la polimerización mixta con los poliésteres no saturados son, por ejemplo, las combinaciones de vinilo tales como estírol, viniltoluol y benzol divinílico, luego ésteres de vinilo, tales como acetato de vinilo, después ácidos carboxílicos no saturados y sus derivados, tales como ácido acrílico, éster acrílico y acrilnitrilo, después ácido metacrílico y sus correspondientes derivados, éster alílico,  
175



278893 13 JUL

180 tal como acrilato de alilo, éster dialílico, ~~de ácido~~ ftálico, fos-  
fato trialílico y cianurato trialílico.

185 Para aumentar la estabilidad durante el almacenamiento,  
las resinas de poliéster pueden contener los conocidos inhibidores,  
por ejemplo p-benzoquinona, 2,5-di-terc.-butilquinona, hidroquinona,  
butilpirocatequina terc., 3-metilpirocatequina y 4-etil-pirocatequi-  
na, y además combinaciones de cobre.

190 Las partes señaladas en los ejemplos siguientes son partes  
en peso. Los porcentajes de las adiciones se refieren a la resina  
de poliester. En los tiempos de gelificación se trata de los tiem-  
pos que transcurren desde que se mezcla un peróxido con la resina con  
teniendo acelerante de óxido hasta el momento de la gelificación.  
Para la determinación del tiempo de gelificación y para enjuiciar el  
color de los productos de endurecimiento sirven muestras de 10 g  
en tubos de ensayo, los cuales, para evacuar el calor de la reacción  
195 se mantienen hasta el endurecimiento en un baño maría conservado a  
20° mediante un termostato.

Ejemplo 1

200 Un poliéster no saturado, del índice de acidez 44, prepara-  
do por condensación de 235 partes de anhídrido de ácido maleico y 828  
partes de anhídrido de ácido ftálico con 738 partes de butandiol-1,3  
con adición de 0,5 partes de hidroquinona, se disuelve en las mismas  
partes de estírol. La resina de poliester obtenida de esta manera es  
endurecida según los ensayos citados en la Tabla I, en su forma ori-  
ginal, en presencia de promotores, en presencia de sustancias para im-  
205 pedir el verdeado así como, según el invento, en presencia de ambas  
adiciones. Para ello se gradua el contenido de cobalto en 0,016 %  
mezclando un acelerante de cobalto y después se realiza el endureci-  
miento al cabo de diferentes tiempos de almacenamiento (ver Tabla I

278893

- 3



columna 5) introduciendo peróxido con agitación simultánea.

210

Si con ayuda de una pistola de pulverización se aplican sobre madera decolorada de arce las resinas catalizadas, a las que de forma ya conocida se ha agregado todavía 1,4 % de una solución de parafina al 10 % en toluol para obtener un secado superficial, tanto la resina original como la modificada, según el invento dan entonces, independientemente del tiempo de almacenamiento películas que secan a temperatura ambiente después de 2 a 3 horas que en la resina original tiene color verde y, en la modificada según el invento, son incoloras. La resina modificada solo por un promotor seca, desde luego, en el curso de 2 horas pero las películas obtenidas están todavía más coloreadas que las de la resina original. En el ensayo referido, la resina modificada solamente por una adición preventiva del verdeado da películas que se secan con frecuencia con un retraso de varias horas que depende de la duración de almacenamiento.

215

220

TABLA I

Adición para impedir el verdeado.	Promotor	Accelerante de cobalto	Peróxido	Tiempo de almacenamiento	Tiempo de gelificación	Color de los productos de endurecimiento
230	-	Naftenato	2 % Peróxido de clorohexanona	0 24 h 14 Días 28 Días	30' 32' 31' 33'	verde verde verde verde
235	-	Octoato	2 % Cetoperóxido de metiletilo	0 24 h 14 Días 28 Días	28' 30' 29' 30'	verde verde verde verde
240	-	Naftenato	1 % Peróxido de clorohexanona + 1 % de hidropéroxido de tetralina	0 24 h 14 Días 28 Días	60' 65' 65' 65'	verde verde verde verde
245	-	0,18 % Trifenilfosfina 4)	1 % Peróxido de clorohexanona + 1 % de hidropéroxido de tetralina	0 24 h 14 Días 28 Días	40' 37' 40' 46'	verde oscuro verde oscuro verde oscuro verde oscuro
	-	0,18 % Trifenilfosfina 4)	2 % Peróxido de clorohexanona	0 24 h 14 Días 28 Días	22' 21' 23' 24'	verde oscuro verde oscuro verde oscuro verde oscuro



TABLA I

Adición para impedir el verdeado	Promotor	Acelerante de cobalto	Peróxido	Tiempo de almacenamiento	Tiempo de gelificación	Color de los productos de endurecimiento
255 -	0,41 % Trifenil <sup>4)</sup> arsina	Octoato	2 % Cetoperóxido de metiletilo	0 h 24 h 14 Días 28 Días	23' 24' 24' 25'	verde oscuro verde oscuro verde oscuro verde oscuro
260 -	0,45 % Trifenil <sup>4)</sup> estibina	Octoato	2 % Cetoperóxido de metiletilo	0 h 24 h 14 Días 28 Días	23' 23' 25' 24'	verde oscuro verde oscuro verde oscuro verde oscuro
265	0,012 % 2) Acido fosfo rico	-	Naftenato	0 h 24 h 14 Días 28 Días	45' 55' 80' 110'	rosa claro rosa claro rosa claro rosa claro
270	0,012 % 2) Acido fosfo rico	0,18 % 4) Trifenilfosfina	Naftenato	0 h 24 h 14 Días 28 Días	30' 32' 31' 33'	rosa claro rosa claro rosa claro rosa claro
	0,014 % 2) Pentóxido fosforico	-	Naftenato	0 h 24 h 14 Días 28 Días	40' 100' 120' 120'	rosa claro rosa claro rosa claro rosa claro



3 JUL 1962

TABLA I

Adición para impedir el verdeado	Promotor	Acelerante de cobalto	Peróxido	Tiempo de almacenamiento	Tiempo de gelificación	Color de los productos de endurecimiento
275 0,014 % Pentóxido fosforico.	2) 0,18 % Trifenilfosfina	Naftenato	2 % Peróxido de ciclohexanona.	0 24 h 14 Días 28 Días	27' 30' 30' 32'	casi incoloro casi incoloro casi incoloro rosa claro
285 0,018 % Acido tartático	3) -	Naftenato	2 % Peróxido de ciclohexanona	0 24 h 14 Días 28 Días	45' 54' 75' 90'	rosa claro rosa claro rosa claro rosa claro
290 0,018 % Acido tartático	3) 0,18 % 4) Trifenilfosfina	Naftenato	2 % Peróxido de ciclohexanona	0 24 h 14 Días 28 Días	28' 27' 30' 30'	casi incoloro casi incoloro rosa claro rosa claro
295 0,035 % Acido málico	2) -	Naftenato	2 % Peróxido de ciclohexanona	0 24 h 14 Días 28 Días	47' 60' 70' 100'	rosa claro rosa claro rosa claro rosa claro
300 0,035 % Acido málico	2) 0,18 % 4) Trifenilfosfina	Naftenato	2 % Peróxido de ciclohexanona	0 24 h 14 Días 28 Días	34' 35' 35' 35'	amarillo claro casi incoloro casi incoloro rosa claro



TABLA I

Adición para impedir el verdeado	Promotor	Acelerante de cobalto	Peróxido	Tiempo de almacenamiento	Tiempo de gelificación	Color de los productos de endurecimiento.
305 0,035 % Acido fórmico 2)	-	Naftenato	1 % Peróxido de clorohexanona + 1 % Hidroperóxido de tetralina	0 h 24 h 14 Días 28 Días	75' 90' 120' 120'	rosa claro rosa claro rosa claro rosa claro
310 0,035 % Acido fórmico 2)	0,18 % Trifenilfosfina 4)	Naftenato	1 % Peróxido de clorohexanona + 1 % Hidroperóxido de tetralina	0 h 24 h 14 Días 28 Días	65' 70' 75' 75'	rosa claro rosa claro rosa claro rosa claro
315 0,07 % Acido fórmico 1)	-	Naftenato	2 % Peróxido de clorohexanona	0 h 24 h 14 Días 28 Días	59' 75' 2 h 2 h	rosa claro rosa claro rosa claro rosa claro
320 0,07 % Acido fórmico 1)	0,18 % Trifenilfosfina 4)	Naftenato	2 % Peróxido de clorohexanona	0 h 24 h 14 Días 28 Días	34' 35' 32' 31'	casi incoloro casi incoloro casi incoloro casi incoloro
325 0,013 % Acido fosforoso 3)	-	Octoato	2 % Cetoperóxido de metiletilo	0 h 24 h 14 Días 28 Días	43' 55' 80' 90'	rosa claro rosa claro rosa claro rosa claro

278893



TABLA I

Adición para impedir el verdeado	Promotor	Acelerante de cobalto	Peróxido	Almacenamiento	Tiempo de gelificación	Color de los productos de endurecimiento
0,013 % Acido fosforoso 3)	0,18 % Trifenilfosfina 4)	Octoato	2 % Cetoperóxido de metiletilo	0 h 24 h 14 Días 28 Días	29' 30' 28' 32'	casi incoloro rosa claro rosa claro rosa claro
0,013 % Acido fosforoso 3)	0,41 % Trifenilarsina 4)	Octoato	2 % Cetoperóxido de metiletilo	0 h 24 h 14 Días 28 Días	31' 35' 34' 35'	amarillo claro, casi incoloro casi incoloro rosa claro
0,013 % Acido fosforoso 3)	0,45 % Trifenilestibina 4)	Octoato	2 % Cetoperóxido de metiletilo	0 h 24 h 14 Días 28 Días	32' 32' 34' 35'	casi incoloro casi incoloro casi incoloro rosa claro

- 1) Agregado a la resina de poliéster.
- 2) Agregado al poliéster no saturado, a 120°.
- 3) Agregado al poliéster no saturado, a 170°.
- 4) Agregado a la resina de poliéster a 40°.





Ejemplo 2

078003

350 A la resina de poliéster descrita en el ejemplo 1 se añade como acelerante la sal de cobalto del éster di-n-butílico del ácido fosforico hasta una concentración de cobalto de 0,016 %. El tiempo de gelificación determinado después introducir agitando un 2,0% de peróxido de ciclohexanona es de 70 - 80 minutos; el producto de endurecimiento obtenido es casi incoloro hasta ligeramente rosado. Si en el momento del endurecimiento contiene la resina trifenilfosfina en una concentración del 0,2 % introducida a 40°, se obtiene desde luego así mismo un producto de endurecimiento casi incoloro, pero el tiempo de gelificación es tan sólo de 30 minutos. Si a una resina modificada por trifenilfosfina que contiene acelerantes de cobalto, se la endurece 360 sólo después de 14 días de almacenamiento, se obtiene entonces el mismo resultado favorable.

Ejemplo 3

365 El poliéster no saturado descrito en el ejemplo 1 se le disuelve en un 50% en toluol vinílico y a la resina de poliester obtenida de este modo se agrega 0,15 % de naftenato de cobalto correspondiente al 0,016 % de cobalto. Si se inicia el endurecimiento por mezcla de 4 % de una solución al 50 % de cetoperóxido de metiletilo en dimetilftalato, la resina de poliester se gelifica entonces al cabo de 30 minutos formando al mismo tiempo un producto de endurecimiento teñido de verde. Pero si a 30 - 40° se incorpora 0,10 % de trifenilfosfina a 370 la misma resina de poliester que contiene cobalto, y se inicia el endurecimiento por adición del 4 % de una mezcla que, además de 49,65% de cetoperóxido de metiletil y 49,65 % de dimetilftalato, contiene todavía para evitar el verdeado 0,3 % de éster mono-n-butílico del ácido fosforico y 0,4 % de éster di-n-butílico del ácido fosforico, se obtiene entonces sin ninguna variación del tiempo de gelificación un 375 producto de endurecimiento casi incoloro hasta ligeramente rosado. Si

278843



3 JUL

se desiste de la adición de trifenilfosfina, el endurecimiento realizado en presencia del éster parcial del ácido fosforico conduce, desde luego asimismo a productos desprovistos de color hasta ligeramente rosados, pero al tiempo de gelificación aumenta como en un 50%.

380

Ejemplo 4

Un poliéster no saturado, de un índice de acidez de 27 preparado por condensación de 340 partes de anhídrido del ácido maleico, 857 partes de anhídrido del ácido ftálico y 337 partes de ácido adípico con 900 partes de propandiol-1,2 bajo adición simultánea de 0,29 partes de hidroquinona, se disuelve en las mismas partes de estírol y por adición de naftenato de cobalto se gradua la resina obtenida en un contenido de cobalto de 0,015 %. El endurecimiento se realiza después de distintos tiempos de almacenamiento mediante la adición del 2,0 % de peróxido de ciclohexanona. En la Tabla II se consignan los tiempos de gelificación y los colores de los productos de endurecimiento para la resina de poliéster no modificada y para la resina mezclada con éster etílico del ácido malónico para evitar el verdeado así como para la resina mezclada con dicho semiéster y, según el invento, adicionalmente con trifenilfosfina, en función del tiempo de almacenamiento de la resina conteniendo acelerantes de cobalto.

385

390

395

TABLA II

Monoetiléster del ácido malónico 1)	Trifenilfosfina 2)	Tiempo de almacenamiento	Tiempo de gelificación Minutos	Color de los productos de endurecimiento
-	-	0 h 24 h 14 Días 28 Días	19' 20' 21' 22'	verde verde verde claro verde claro
0,75 %	-	0 h 24 h 14 Días 28 Días	22' 24' 33' 38'	rosa claro rosa claro rosa claro rosa claro
0,75 %	0,15 %	0 h 24 h 14 Días 28 Días	18' 19' 21' 22'	rosa claro-incoloro rosa claro rosa claro rosa claro

1) Incorporado a la resina de poliéster

2) Incorporada a la resina de poliéster inmediatamente después de la preparación, a 70°.

3303



278893



Ejemplo 5

420 Los datos expuestos en la siguiente Tabla III revelan que  
merced al empleo sugerido por el invento de fosfinas, arsinas y esti-  
binas, se acorta el tiempo de gelificación de una resina, que por  
su naturaleza no tiende a verdearse y es independiente en gran modo  
del tiempo de almacenamiento del barniz que contiene acelerantes de  
cobalto, sin que por esta adición aparezca ningún verdeado. Los ensa-  
425 yos se han realizado con la solución al 47% de estírol de un poliéster  
no saturado que fué preparado por condensación de 282 partes de anhí-  
drido del ácido maleico y 357 partes de anhídrido del ácido ftálico  
con 398 partes de propandiol-1,2 con adición simultánea de 0,13 partes  
de hidroquinona hasta el índice de acidez 56. Tanto la resina no modi-  
430 ficada como la modificada según el invento contienen 0,016 % de cobalto  
como naftenato, y se endurecen después de diferentes tiempos de alma-  
cenamiento mezclándolas 2,0 % de peróxido de ciclohexanona.



Promotor	Tiempo de almacenamiento	Tiempo de gelificación	Color de los productos de endurecimiento
435	-	0	
		24 h	13'
		14 Días	15'
		28 Días	28'
440	0,11 % 1) Trifenilfosfina	0	10'
		24 h	12'
		14 Días	12'
		28 Días	14'
445	0,09 % 1) Fenildimetilfosfina	0	10'
		24 h	10'
		14 Días	11'
		28 Días	14'
450	0,45 % 1) Tridifenilestibina	0	10'
		24 h	10'
		14 Días	13'
		28 Días	15'
455	0,12 % 1) Tri-n-butilfosfina	0	11'
		24 h	11'
		14 Días	13'
		28 Días	15'
455	0,28 % 1) Trifenilarsina	0	10'
		24 h	11'
		14 Días	14'
		28 Días	14'

1) Incorporada a la resina de poliéster a 25-35°



278393

3 JUL

460 Ejemplo 6

465 Un poliéster no saturado, del índice de acidez 32, obtenido por condensación de 490 partes de anhídrido del ácido maleico y 740 partes de anhídrido del ácido ftálico con 610 partes de glicol y 535 partes de éter trimetilolpropandialílico con adición de 0,22 partes de hidroquinona, se disuelve al 45% en estírol y por adición de naf-  
470 tenato de cobalto se gradua la resina obtenida en un contenido de cobalto del 0,016 %. La Tabla IV reproduce los tiempos de gelificación medidos después de la incorporación de 2,0 % de peróxido de ciclohexanona así como los colores de los productos de endurecimiento para la resina de poliéster no modificada, la modificada por ésteres parciales del ácido fosfórico así como la modificada con estos ésteres y, según el invento, adicionalmente con trifenilfosfina. Los datos se han expuesto en función de la duración del almacenamiento a 40° de las resinas que contienen acelerantes de cobalto.

TABLA IV

Adición para impedir la coloración verde.	Trifenilfosfina 2)	Tiempo de almacenamiento	Tiempo de gelificación	Color de los productos de endurecimiento
480	-	0 1 Día 3 Días 7 Días	12' 12' 11' 12'	verde verde verde verde
485	0,013 % de ester mono-n-butilico del ácido fosforico + 0,017 % de ester di-n-butilico del ácido fosforico 1)	0 1 Día 3 Días 7 Días	16' 21' 30' 34'	rosa claro rosa claro rosa claro rosa claro
490	0,013 % de ester mono-n-butilico del ácido fosforico + 0,017 % de ester di-n-butilico del ácido fosforico 1) 0,16 %	0 1 Día 3 Días 7 Días	11' 13' 13' 14'	rosa claro rosa claro rosa claro rosa claro

- 1) Incorporada a la resina de poliéster  
2) Incorporada a la resina de poliester, a 40g

272803





Ejemplo 7

278893

495 La solución de estírol al 50% de un poliéster del índice de acidez 44, no saturado, obtenido por condensación de 447 partes de anhídrido del ácido maleico y 552 partes de anhídrido del ácido ftálico con 647 partes de propandiol-1,2 con adición de 0,20 partes de hidruquinona, se mezcla con diferentes cantidades de naftenato de cobalto y, contra el verdeado, con ésteres parciales del ácido fosforico.

500 El endurecimiento tiene lugar después de distintos tiempos de almacenamiento por mezcla de 2,0 % de peróxido de ciclohexanona. En la Tabla V se han señalado los tiempos de gelificación así como los colores de los productos de endurecimiento, para las citadas resinas de poliéster y para las resinas que, según el invento, contienen todavía trifenilfosfina.

505

TABLA V

Adición para impedir la coloración verde	Trifenilfosfina	Contenido de cobalto (introducido como naftenato)	Tiempo de almacenamiento	Tiempo de gelificación	Color de los productos de endurecimiento
510	0,0034 % de éster mono-n-butílico del ácido fosfórico 1) + 0,0042 % de éster-di-n-butílico del ácido fosfórico 1)	-	0,016 % 0 h 24 h 14 Días 28 Días	25' 30' 85' 90'	rosa claro rosa claro rosa claro rosa claro
515	0,01 % éster mono-n-butílico del ácido fosfórico 1) + 0,012 % éster di-n-butílico del ácido fosfórico 1)	-	0,048 % 0 h 24 h 14 Días 28 Días	13' 14' 19' 24'	rosa pardo rosa pardo rosa rosa
520	0,0034 % de éster mono-n-butílico del ácido fosfórico 1) + 0,0042 % de éster-di-n-butílico del ácido fosfórico 1)	0,15 %	0,016 % 0 h 24 h 14 Días 28 Días	14' 12' 14' 14'	casi incoloro casi incoloro rosa claro rosa claro
525	0,01 % éster mono-n-butílico del ácido fosfórico 1) + 0,012 % éster di-n-butílico del ácido fosfórico 1)	0,11 %	0,048 % 0 h 24 h 14 Días 28 Días	9' 9' 10' 10'	rosa pardo rosa pardo rosa rosa

1) Agregado a la resina de poliéster juntamente con el acelerante de cobalto

2) Mezclada con la resina de poliéster a temperatura ambiente.





3 JUL 1902

N O T A

278893

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

530

1."Procedimiento de fabricación de mezclas de poliésteres no saturados endurecibles a temperatura ambiente en forma de plásticos no verdosos y combinaciones etilénicas monómeras polimerizables en ellas", caracterizado por estar constituidas por mezclas de poliésteres no saturados que contienen restos de ácidos dicarboxílicos  $\alpha, \beta$  no saturados, en presencia de cetoperóxidos y acelerantes de cobalto y combinaciones etilénicas monómeras, estableciéndose la adición de fosfinas, arsinas o/y estibinas.

535

2." PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE MEZCLAS DE POLIESTERES NO SATURADOS ENDURECIBLES A TEMPERATURA AMBIENTE EN FORMA DE PLASTICOS NO VERDOSOS Y COMBINACIONES ETILENICAS MONOMERAS POLIMERIZABLES EN ELLAS".

540

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

Madrid,

*Caufman*