

312811



11

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
de nacionalidad alemana, domiciliada en
LEVERKUSEN (Alemania); por: "METODO PARA
LA OBTENCION DE MASAS ENDURECIBLES ESTABLES
AL ALMACENAMIENTO, A BASE DE POLIESTERES
NO SATURADOS CON UN CONTENIDO DE CETONHI-
DROPEROXIDOS".

-----ooo000ooo-----

Las masas moldeables a base de poliésteres no satura-
dos con un contenido de peróxidos orgánicos son endurecidas,
bien por calentamiento o por adición de acelerantes. Las masas
moldeables conteniendo peróxido deben entonces, antes de la
5 transformación, poder almacenarse el mayor tiempo posible a tem-
peratura ambiente o ligeramente elevada, sin que por ello se
gelifiquen prematuramente.

Dado que las masas moldeables conteniendo peróxido
corrientes no satisfacen esta capacidad de almacenamiento, se



11 MAR 1950

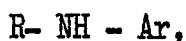
sugirió ya agregar en ellas grandes cantidades de inhibidores, tales como hidroquinona o Diterc.-butilquinona. También empleando mezclas apropiadas de peróxido, tales como peróxido de ciclohexanona y butilhidroperóxido terc., puede conseguirse una mejor capacidad de almacenamiento. Sin embargo estas medidas no son satisfactorias puesto que conducen a pérdidas por reactividad que se ponen de manifiesto durante el endurecimiento de las masas moldeables, especialmente en frío, muchas veces no sólo por un endurecimiento retardado, sino también porque se obtienen productos finales no endurecidos del todo.

En la fabricación de recubrimientos de masas de poliéster no saturadas - sobre todo por el procedimiento de colada de doble cabeza, en el que es deseable asimismo una prolongada duración de los preparados conteniendo peróxido - se ha recurrido al empleo de soluciones de los poliésteres no saturados en disolventes no polimerizables como componentes conteniendo peróxido. De este modo, al elaborador final se le suministran las soluciones conteniendo ya peróxido ahorrándole así los trabajos con los peligrosos peróxidos sin diluir, sobre todo la molesta incorporación en las soluciones. Pero semejante proceder es también exigente en cuanto a la capacidad de almacenamiento de las soluciones de poliester conteniendo peróxido, que éstas no suelen tener generalmente.

Se ha descubierto ahora que a temperatura ambiente, o temperatura ligeramente elevada, presentan una excelente ca-



5 capacidad de almacenamiento las masas endurecibles a base de poliés-
teres no saturados con un contenido de compuestos polimerizables,
monómeros; no saturados y/o disolventes no polimerizables, ceton-
hidroperóxidos y, según la idea del invento, aminas aromáticas se-
cundarias de la fórmula general



10 en la que Ar significa un resto aromático eventualmente sustituí-
do y R un resto alifático, cicloalifático o aromático, en caso
dado con un contenido adicional de otras aminas y/o fosfinas y/o
arsinas y/o estibinas. Esto es sorprendente ya que las aminas a
agregar según el invento tienen efecto acelerante en combinación
con acilperóxidos así como con sistemas de endurecimiento que con-
tienen cetonhidroperóxidos y activadores de cobalto.

15 Aminas aromáticas secundarias que según la idea del in-
vento se agregan a las masas de poliéster endurecibles contenien-
do cetonhidroperóxido con el fin de mejorar la estabilidad duran-
te el almacenamiento, son por ejemplo: N-monometilanilina, N-mo-
noetilanilina, N-monopropilanilina, N-β-hidroxietilanilina, N-
metiltoluidina, difenilamina, etc. Las cantidades de estas aminas
20 necesarias para la estabilización pueden variar dentro de amplios
límites según sea la clase de las masas a estabilizar. En parti-
cular son fáciles de determinar mediante ensayos sencillos, y
por lo regular oscilan entre aproximadamente 0,001 y aproximada-
mente 0,5 % en peso, referido a las masas endurecibles. Con el



empleo simultáneo de otras aminas y/o fosfinas y/o arsinas y/o estibinas en cantidades de aproximadamente 0,01 a 1 % en peso, puede en parte aumentarse considerablemente el efecto estabilizador de las aminas aromáticas secundarias.

5 Unos ejemplos de los compuestos últimamente citados son: propilaminas, butilaminas, dodecilaminas, dibutilaminas, trietilamina, N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina, N,N-dimetil-p-toluidina, difenilfosfina, trifenilfosfina, dibencilfosfina, dioctilfosfinas, dietilnaftilfosfina, fenildimetilfosfina, tribu-
10 tilfosfinas, tris-oxietilfosfina, tris-p-dimetil-aminofenilfosfina, metilénbis(difenilfosfina), triciclopentilfosfina, trifenilarsina, tribencilarsina, trioctilarsina, trifenilestibina, tridifenilestibina, trinaftilestibina, tritolilestibina, etc.

 El efecto sinérgico que se obtiene por el empleo con-
15 junto de estos compuestos y de las aminas aromáticas secundarias es particularmente sorprendente, dado que las otras aminas o bien fosfinas, arsinas o estibinas mencionadas acortan de por sí generalmente la capacidad de almacenamiento de las masas conteniendo cetonhidroperóxido.

20 El empleo simultáneo sugerido por el invento de fosfinas, arsinas y/o estibinas es particularmente ventajoso ya que así, con idéntica estabilidad durante el almacenamiento, se necesitan menores cantidades de aminas aromáticas secundarias y, por lo tanto, se evita en gran modo las coloraciones incorrectas de los
25 productos de endurecimiento que aparecen muchas veces al añadir



cantidades grandes de aminas.

Poliésteres no saturados en el sentido del invento son, como de costumbre, productos de la policondensación de ácidos dicarboxílicos no saturados α,β -etilénicos, tales como ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mesacónico y ácido citracónico, con polialcoholes tales como etilenglicol, dietilenglicol, propandioles, butandioles y hexandioles, trimetilolpropano y pentaeritrita, los cuales pueden contener todavía en caso dado restos de ácidos carboxílicos saturados, por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido tetracloroftálico, luego alcoholes monofuncionales tales como butanol, tetrahidrofurfurilalcohol y éter etilenglicolmonobutílico, así como ácidos monobásicos tales como ácido benzoico, ácido oléico, ácido graso linoleico y ácido graso ricinénico.

Los compuestos monómeros no saturados apropiados, que con los poliésteres no saturados pueden tratarse por polimerización mixta, son por ejemplo compuestos vinílicos tales como estireno, viniltolueno y divinilbenzolo, luego ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, después ácidos carboxílicos no saturados y sus derivados tales como ácido, éster y nitrilo (met)acrílico, luego ésteres alílicos tales como acetato alílico, acrilato alílico, dialiléster de ácido ftálico, trialilfosfato y trialilcianurato.

Deben citarse además las mezclas de poliésteres no saturados con compuestos monómeros no saturados que, aparte de los



restos de ácidos dicarboxílicos α, β -no saturados como constitu-
yentes de los poliésteres, contienen todavía restos etéreos
 β, γ -no saturados, sean asimismo como constituyente de los poliés-
teres, más o menos conforme a la memoria impresa alemana 1.024.654,
5 sean como constituyente de otros componentes de mezcla, más o
menos conforme a la patente alemana 1.067.210 y a la memoria im-
presa alemana 1.081.222, que además de su capacidad para polime-
rización mixta, al mismo tiempo también se secan al aire.

Disolventes no polimerizables, en los que en caso dado
10 pueden estar disueltos los poliésteres no saturados, son por
ejemplo acetato de etilo, acetato de butilo, acetona, cloruro
de metileno y toluol.

Por lo demás, los poliésteres no saturados pueden con-
tener también en caso dado inhibidores corrientes, tales como
15 por ejemplo p-benzoquinona, 2,5-diterc.butil-p-benzoquinona,
hidroquinona, butilpirocatequina terc., 3-metilpirocatequina
y 4-etilpirocatequina, en cantidades usuales.

Los cetonhidroperóxidos a emplear según el invento son,
por ejemplo, los distintos metiletilcetonhidroperóxidos, metili-
20 sobutilcetonhidroperóxidos, ciclohexanonhidroperóxidos, etc.,
en caso dado también en mezcla con otros hidroperóxidos tales
como cumilhidroperóxido, 1,2,3,4-tetrahidronaftalinhidroperóxido
y butilhidroperóxido terc.

EJEMPLO 1:

25

Un poliéster del índice de acidez 47 preparado por



condensación de 152 partes en peso de anhídrido de ácido maleico, 141 partes en peso de anhídrido de ácido ftálico y 195 partes en peso de propandiol-1,2, se mezcla con 0,045 partes en peso de hidroquinona y el 65 % se disuelve en estírol al estado de una masa moldeable de poliéster.

Cada 50 g de esta masa moldeable se mezclan con las cantidades de aminas aromáticas secundarias indicadas en la tabla I, y con sendos 10 g de estírol así como 2,8 g de pasta de ciclohexanonhidroperóxido (al 50 % en dibutilftalato).

Las mezclas obtenidas así como una muestra tipo de la misma composición, pero que no contiene nada de amina, se calientan en un termostato hasta 30°. La tabla I muestra la estabilidad al almacenamiento considerablemente mejorada de las masas moldeables sugeridas por el invento:

TABLA I

Adiciones a la masa moldeable de poliéster	Estabilidad al almacenamiento a 30°
—	3 horas
0,06 % en peso de etilanilina	6 horas
0,06 % en peso de difenilamina	7 horas

EJEMPLO 2:

Unas muestras de la masa moldeable de poliéster conforme al ejemplo 1 se mezclan del modo que se señala en el ejemplo 1 con



las cantidades de aminas aromáticas secundarias indicadas en la Tabla II así como, en parte, adicionalmente con otras aminas, fosfinas, arsinas o estibinas en las cantidades indicadas, así como con metiletilcetonhidroperóxido (al 40 % en dimetilftalato) en lugar de pasta de ciclohexanonhidroperóxido en idéntica cantidad.

La tabla II muestra la estabilidad al almacenamiento de estas masas moldeables y, a título comparativo, la de la masa moldeable exenta de adición, a 25 y 30°C.

Las reactividades que se citan todavía en la tabla fueron determinadas, bien por calentamiento de las pertinentes masas moldeables de poliéster hasta 80° entre placas de vidrio, o bien por adición de 0,016 por ciento en peso de cobalto como naftenato de cobalto a 20° en el termostato.

La tabla II muestra además que por adición de otras que las aminas aromáticas secundarias o fosfinas y arsinas no se consigue prácticamente ninguna mejora de la estabilidad al almacenamiento, sino más bien casi siempre se produce una disminución de esta estabilidad.

312811

- 9 -



TABLA II

	Adicionales a la masa moldeable de poliéster	Estabilidad al almacenamiento		Reactividad (medida como tiempo de gelificación)	
		a 25°C	a 30°C	7' †)	6' ††)
	--	5 horas	2,5 horas		
5	+ 0,006 % etilanolina + 0,17 % trifenilfosfina	>10 "	5 "		
	+ 0,01 % Etilanolina + 0,2 % trifenilfosfina	18 "	7 "	5' †)	
10	+ 0,01 % Etilanolina + 0,25 % trifenilarsina	>18 "	>7 "	6' †)	6' ††)
	+ 0,01 % etilanolina + 0,3 % trifenilestibina	15 "	5 "		--
	+ 0,01 % etilanolina + 0,05 % dimetilanolina	>18 "	>7 "		--
15	+ 0,01 % etilanolina + 0,2 % tri-butilfosfina	18 "	7 "		--
	+ 0,01 % etilanolina + 0,1 % di-n-butilamina	>18 "	7 "		--
	+ 0,05 % difenilamina	16 "	7 "		--
20	+ 0,01 % difenilamina + 0,2 % trifenilfosfina	>18 "	>7 "	6' ††)	
	+ 0,2 % trifenilfosfina	4 "	1,75 "		
	+ 0,25 % trifenilarsina	5 "	2,5 "		
	+ 0,05 % dimetilanolina	5,5 "	3 "		
25	+ 0,20 % tributilfosfina	4 "	1,75 "		
	+ 0,1 % di-n-butilamina	4 "	1,75 "		

†) = endurecido en frío con acelerante Co (termostato 20°)

††) = endurecido por calentamiento a 80° entre placas de vidrio.



11 MAY.

EJEMPLO 3:

Un poliéster no saturado del índice de acidez 23, preparado por condensación de 882 partes en peso de anhídrido de ácido maleico, 1332 partes en peso de anhídrido de ácido ftálico, 1098 partes en peso de etilenglicol y 963 partes en peso de trimetilolpropano-dialiléter en presencia de 0,43 partes en peso de hidroquinona, se disuelve al 65 % en estírol al estado de una masa moldeable y, como se indica en el ejemplo 1, bajo adición simultánea de N-β-hidroxietil-anilina y trifenilfosfina, se prueba su estabilidad al almacenamiento empleando de paso metiletilketon hidroperóxido. La tabla III muestra la estabilidad al almacenamiento considerablemente mejorada de las masas de moldeo sugeridas por el invento:

TABLA III

Adición a la masa moldeable de poliéster.	Estabilidad al almacenamiento	
	a 25°C	a 30°C
--	8 horas	5 horas
+ 0,01 % N-β-hidroxi-etilanilina + 0,2 % Trifenilfosfina	> 24 horas	15 horas

EJEMPLO 4:

El poliéster no saturado descrito en el ejemplo 1 se disuelve al 80 % en butilacetato. Si esta solución se mezcla conforme a la idea del invento con 0,01 por ciento en peso de etil-



anilina y 0,2 por ciento en peso de trifenilfosfina así como 10 por ciento en peso de metiletilcetonhidroperoxido (al 40 % en dimetilftalato), la estabilidad al almacenamiento de la solución de poliéster obtenida a 40° es entonces mayor de 5 días, mientras que la estabilidad sin adición de etilanilina ni trifenilfosfina asciende sólo a 3 días.

-----N O T A-----

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Método para la obtención de masas endurecibles estables al almacenamiento, a base de poliésteres no saturados con un contenido de cetonhidroperóxidos y compuestos polimerizables, monómeros, no saturados y/o disolventes no polimerizables, caracterizado por añadirse un contenido en aminas aromáticas secundarias de la fórmula general



en la que Ar significa un resto aromático eventualmente sustituido y R un resto alifático, cicloalifático o aromático, en caso dado con un contenido adicional de otras aminas y/o fosfinas y/o arsinas y/o estibinas.

2.- METODO PARA LA OBTENCION DE MASAS ENDURECIBLES ESTABLES AL ALMACENAMIENTO, A BASE DE POLIESTERES NO SATURADOS CON UN CONTENIDO DE CETONHIDROPEROXIDOS.

- 12 - 3 128 11



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

Madrid, 11 de Mayo de 1.965

CARLOS FERNANDEZ CANDELAS
P. P.