

383241

PATENTE DE INVENCION

Le A 12 478-Sp

383241

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C08</u>
SUBCLASE <u>G</u>



Memoria Descriptiva

sobre:

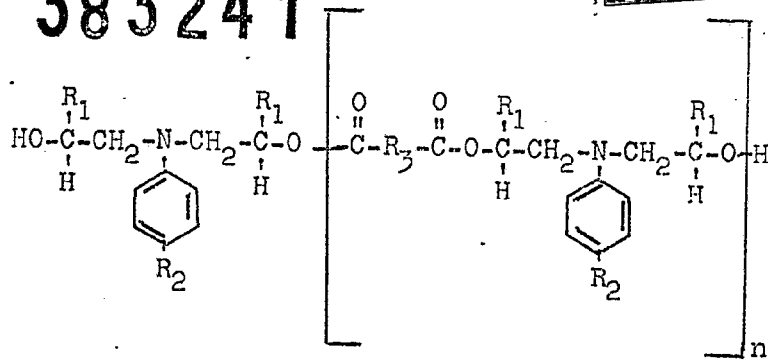
PERFECCIONAMIENTOS EN EL ENDURECIMIENTO DE SOLUCIONES DE RESINAS DE POLIESTER INSATURADAS.

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

El objeto de la presente invención son poliésteres conteniendo átomos de nitrógeno terciarios, de fórmulas



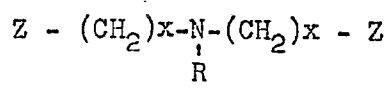
383241



5. en la que R₁ significa el grupo metilo o etilo, R₂ significa un grupo alquilo inferior con 1 a 6 átomos de carbono R₃ significa un grupo alquileno saturado, de cadena recta o ramificada, con 4 a 12 átomos de carbono ó un grupo cicloalquileno saturado o un grupo arileno, cuyos ácidos dicarboxílicos no formen anhídridos cíclicos, y n represente un número entero de 1 hasta aproximadamente 100.

10. El objeto de la presente invención es, además, el empleo de los poliésteres caracterizados como aditivo a soluciones de resinas de poliéster insaturadas en monómeros copolimerizables donde, empleados en cantidades de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 5% en peso, actúan como aceleradores del endurecimiento después de una ulterior adición de un peróxido dicíclico.

15. Por la patente alemana 919 431 ya es conocido el hacer reaccionar las aminas terciarias de fórmula



- 3 - 383241

29



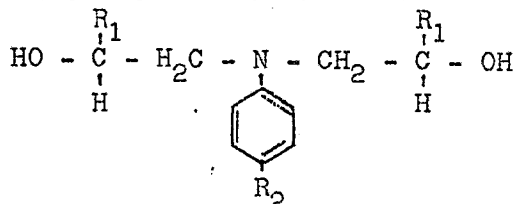
- donde R signifique un resto fenileno en caso dado sustituido en la posición p por alquilo, preferente-
mente por metilo, Z significa en caso dado un grupo hidroxilo y x es un número entero de 1 a 6, prefe-
rentemente 2, con un ácido dicarboxílico, preferen-
tamente anhídrido itálico, a un poliéster y agregar éste en caso dado como acelerador del endurecimien-
to a las masas de resina de poliéster insaturadas. De estos poliésteres obtenibles según la mencio-
nada patente, se diferencian los poliésteres de la presente invención en muchos aspectos: Los grupos
finales deben ser grupos hidroxilo, los grupos al-
quilo en el nitrógeno llevan en la posición β ha-
cia el grupo amino un grupo hidroxilo secundario,
los sustituyentes de los restos fenileno que se encuen-
tren en la posición p hacia el átomo de nitrógeno
están limitados a restos de alquilo inferior y los
ácidos dicarboxílicos empleados para la obtención de
los poliésteres están limitados a aquellos en los
cuales el resto que enlaza los dos grupos carboxi-
lo entre si corresponde el resto R_3 de la fórmula
de arriba, dándose preferencia a grupos alquileno
de cadena recta o ramificada con 4 hasta 12 átomos
de carbono.
5. Los nuevos poliésteres tienen, en compa-
ración con los conocidos por la mencionada paten-
te, la ventaja de que adicionados como acelerado-
res del endurecimiento a mezclas de resinas de po-
liéster insaturadas, después de agregar un peró-
xido dicíclico, le dan a las masas de poliéster
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

383241



5. una alta reactividad que, después de un largo almacenamiento de las mezclas también se mantiene ampliamente constante antes de la adición del peróxido, ante todo, sin embargo, que los productos de endurecimientos no se descolorean casi, tampoco después de un envejecimiento.

10. Los nuevos poliésteres se pueden obtener en forma en si conocida por policondensación de ácidos dicarboxílicos adecuados con un exceso mayor o menor de una amina terciaria de fórmula



por aplicación de calor, en caso dado mediante adición de catalizadores de esterificación o por conducción a través de un gas inerte.

15. Aminas que corresponden a la fórmula de arriba son, por ejemplo, la N-bis-(β-hidroxipropil)-p-toluidina, la N-bis-(β-hidroxipropil)-p-terc-butil-anilina y la N-bis-(β-hidroxibutil)-p-etilanilina.

20. Ácidos dicarboxílicos adecuados son, por ejemplo, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido sebácico, el ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico, el ácido ciclohexan-1,2-trandicarboxílico, el ácido isoftálico y el ácido tereftálico.

25. En la tabla siguiente se indica el efecto de la adición de distintos poliésteres nitrogenados (1,2,3 y 4) a dos resinas de colada de poliéster después de la adición en cada caso de un 3% de pasta de peróxido de benzoylo. El acelerador 1 signifi



- ca el producto de policondensación, en si conocido, de 0,78 mol-equivalentes de anhídrido ftálico y 1 mol-equivalente de N-bis-(β -hidroxietil)-p-toluidina, el acelerador 2 significa el producto de policondensación de 0,78 mol-equivalentes de ácido adípico y también 1 mol-equivalente de N-bis-(β -hidroxietil)-p-toluidina, el acelerador 3 significa el producto de policondensación de mol-equivalente de ácido alí

5. pico y asimismo 1 mol-equivalente de N-bis-(β -hidroxietil)-p-toluidina. Estos aceleradores no corresponden a la presente invención: tan solo el acelerador 4 es objeto de la presente invención y es el producto de policondensación de 0,78 mol-equivalentes de ácido adípico y 1 mol-equivalente de N-bis-(β -hidroxipropil)-p-toluidina. Cada uno de estos poliésteres tiene un índice de acidez de aproximadamente 10, está estabilizado mediante adición de 0,1 % en peso de hidroquinona y disuelto a 90 a 100°C en estireno a una solución con un contenido de un 70% en peso de materia sólida.

10.

15.

20.

La resina de colada de poliéster A es una solución al 69 % en peso de un poliéster con un índice de acidez de 32, de 5421 partes en peso de anhídrido ftálico, 3210 partes en peso de anhídrido maléico y 5616 partes en peso de 1,2-propilenglicol en estireno con una viscosidad de 3000 cP a 20°C, es estabilizada mediante adición de 0,009% en peso de toluhidroquinona y 20 ppm de maftenato de cobre.

25.

La resina de colada de poliéster B en una solución al 65% en peso de un poliéster con el

30.



5. indice de ácidaez 23 de 3292 partes de anhídrido ftálico, 3270 partes en peso de anhídrido maleico y 4438 partes en peso de 1,2-propilenglicol en anhídrido maléico y 4438 partes en peso de 1,2-propilenglicol en estireno con la viscosidad de 1100 cP a 20°C, estabilizada mediante adición de 0,025% en peso de hidroquinona.

10. Después de la exposición a la interperie de los productos de endurecimiento en el Weatherometer las muestras con los aceleradores 1 y 2 después de 100 horas eran marron claro, después de 250 horas marron-rojizo, las muestras con el acelerador 4 por el contrario casi no estaban coloreadas después de 100 horas y solamente debilmente amarillas después de 250 horas

15.

383241

- 7 -

383241

383241

- 7 - Bi

2



Resina de colada A									
Acelerador	cantidad de solución de estireno al 70% adicional	% de N en la solución de resina de cola	Tiempo de gelificación inmediata		Tiempo de gelificación después de una semana		Tiempo de gelificación después de 4 semanas		Índice de color de cuerpo moldeado en dureci6n (índice de color de yodo)
			de gelificación	de gelificación	de gelificación	de gelificación	de gelificación	de gelificación	
1	2,5	0,0812	4,5'	8,75'	5,5'	6,5'	6,5'	11,25'	130 - 160
2	1,2	0,0419	6,25'	12'	11'	18'	12'	16,0'	60 - 80
3	5	0,160	9,25'	18'	sin	sin	9,5'	18,5'	ca. 100
4	1,2	0,0386	5,25'	10,5'	6'	11,75'	7'	12,75'	60 - 80
Resina de colada B									
1	2,5	0,0812	5,25'	10'	sin	sin	8,5'	13,0'	130 - 160
2	1,5	0,0525	7,0'	11,5'	8,5'	13'	10,25'	16,0'	80 - 130
4	1,5	0,0483	5,5'	10,0'	5,5'	10,75'	6,0'	11,0'	60 - 80

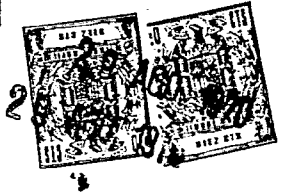
383241

Resina de colada A							
Acele- dador	cantidad de solu- ción de estireno al 70% adiciona- da	% de N en la solu- ción de resina de cola- da	Tiempo de ge- lifi- cación	Tiempo de en- dureci- miento inmedia- tamente	Tiempo de ge- lifi- cación después de una semana	Tiempo de en- dureci- miento	Tiempo de ge- lifi- cación después de 2 ser
1	2,5	0,0812	4,5'	8,75'	5,5'	6,5'	6,5'
2	1,2	0,0419	6,25'	12'	11'	18'	12'
3	5	0,160	9,25'	18'		sin	medir
4	1,2	0,0386	5,25'	10,5'	6'	11,75'	6,75'
Resina de cola da B							
1	2,5	0,0812	5,25'	10'		sin	medir
2	1,5	0,0525	7,0'	11,5'	8,5'	13'	9,75'
4	1,5	0,0483	5,5'	10,0'	5,5'	10,75'	6,0'

37-373

-7- Bis

383241



Tiempo de endurecimiento es de semana	Tiempo de gelificación después de 2 semanas		Tiempo de gelificación después de 4 semanas		Índice de color de cuerpo moldeado en endurecido (índice de color de yodo)
	Tiempo de gelificación	Tiempo de endurecimiento	Tiempo de gelificación	Tiempo de endurecimiento	
6,5'	6,5'	11,25'	6,5'	11,25'	130 - 160
18'	12'	16,5'	12'	16,0'	60 - 80
sin medir			9,5'	18,5'	ca. 100
11,75'	6,75'	12,75'	7'	12,75	60 - 80
sin medir			8,5'	13,0'	130 - 160
13'	9,75'	15,3'	10,25'	16,0'	80 - 130
10,75'	6,0'	11,0'	6,0'	11,0'	60 - 80



5.

en la que R₁ significa el grupo metilo o etilo, R₂ significa un grupo alquilo inferior con 1 a 6 átomos de carbono, R₃ significa un grupo alquileno saturado, de cadena recta o ramificada, con 4 a 12 átomos de carbono o un grupo cicloalquileno saturado o un grupo arileno, cuyos ácidos dicarboxílicos no forman anhídridos cíclicos y n representa un número entero de 1 hasta aproximadamente 100

10.

2.- Perfeccionamientos en el endurecimiento de soluciones de resinas de poliéster insaturadas.

Tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 29 AGO. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER
AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACÉBO Y MODAY
a. d. Firmados F. Hernández Ruiz