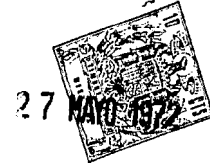


403244

SECCION TECNICA	PATENTE DE INVENCION
CLASIFICACION I. P. C.	0.Z.27.522.
CLASE _____	403244
SUBCLASE _____	

Memoria Descriptiva



sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR RESINAS DE POLIESTERES
INSATURADOS.-

Solicitante BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

.....	C08G
.....	
.....	

Ya es conocido que las resinas de poliéster insaturado, es decir, las mezclas de un poliéster insaturado y un compuesto monómero, olefinicamente insaturado, copolimerizado, contienen reducidas cantidades de inhibidores.

5. Esta adición de inhibidores tiene por cometido, a tempe-

403244



5. raturas elevadas permitir una mezcla del poliéster insaturado con el compuesto monómero, olefinicamente insaturado, copolimerizable con él, y como tal se emplea, en la mayoría de los casos, estireno, darle a esta resina de poliéster una suficiente estabilidad al almacenamiento y garantizar, después de la adición de endurecedores y aceleradores, un tiempo de elaboración (pot life) suficiente.

10. Como inhibidores para las resinas de poliéster insaturado se emplean, en la mayoría de los casos, polifenoles, tales como por ejemplo, hidroquinona, terc. butilpirocatequina, toluhidroquinona, así como las correspondientes quinonas y monofenoles, tal como, por ejemplo, di-terc, butil-p-cresol. Las adiciones de estos

15. compuestos permiten una mezcla del poliéster insaturado con el estireno monómero a temperaturas más elevadas y dan a estas mezclas una estabilidad al almacenamiento suficiente pero retrasan sin embargo al mismo tiempo el

20. endurecimiento, de manera que, según aumenta la cantidad de estos inhibidores, se retrasa tanto el tiempo de gelificación, que significa lo mismo que el tiempo de elaboración, como también la ulterior reacción de endurecimiento.

25. Otra desventaja de estos inhibidores es que ó bien debido a su autocoloreamiento (por ejemplo, las

403244



5. quinonas) dan en las resinas de poliéster insaturadas y sus productos de endurecimiento unos coloreamientos indeseados o bien (como por ejemplo, los polifenoles) con las sales de cobalto, empleadas usualmente como aceleradores, forman complejos coloreados.

10. El objeto de la presente invención son resinas de poliéster insaturadas que, por una parte, tienen suficiente estabilidad al almacenamiento, y por otra parte, al endurecer, no muestran ningún retraso y suministran productos endurecidos practicamente incoloros.

15. El objeto de la invención es una resina de poliéster insaturada conteniendo una mezcla de
 a) como mínimo un poliéster insaturado usual
 b) como mínimo un compuesto monómero, olefinicamente insaturado, polimerizable y, en caso dado,
 c) ulteriores aditivos usuales,
 caracterizado porque la resina de poliéster insaturada contiene una sal de una N-nitroso-hidroxilamina N-sustituída de fórmula general



en la que R significa un resto aliático, cicloalifático o aralifático con hasta 18 átomos de carbono y X significa un metal o un resto amónico, en caso dado orgánico.

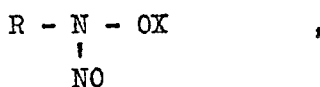
25. Mediante el empleo de las sales de la N-nitroso-

403244



5. -hidroxilamina N-sustituida, especialmente de la N-nitroso-N-ciclohexilhidroxilamina, en las resinas de poliéster insaturadas no solamente se logra una buena estabilidad al almacenamiento sino sorprendentemente también unas resinas de poliéster de más rápido endurecimiento, con las cuales se pueden obtener productos de endurecimiento practicamente incoloros.

10. Por la patente alemana 1.092.005 se conoce el empleo de N-nitroso-hidroxilaminas N-sustituídas y de sus sales de fórmula general



15. en la que R significa un resto alifático, cicloalifático o aralifático con hasta 18 átomos de carbono y X significa hidrógeno, un metal o un resto amónico, para la estabilización contra la polimerización de compuestos monómeros polimerizables, etilenicamente insaturados, tales como, por ejemplo, ácido acrílico, acrilamida o metacrilamida.

20.

25. Sin embargo no era de prever que estos compuestos, especialmente las sales de la N-nitroso-N-ciclohexilhidroxilamina, cuando se emplean en resinas de poliéster insaturadas, le impriman a éstas, no solo una estabilidad al almacenamiento, sino también diesen unas re-

403244



sinas de poliéster de más rápido endurecimiento que conducen a productos de endurecimiento prácticamente incoloros.

Sobre los componentes de constitución de las resinas de poliéster según la presente invención se ha de indicar, en detalle, lo siguiente:

5. Poliésteres (a) insaturados, adecuados, son los productos de policondensación usuales de ácidos carboxílicos polivalentes, especialmente divalentes, que están enlazados en forma de éster con alcoholes polivalentes, especialmente divalentes, y en caso dado contienen restos adicionales de ácidos carboxílicos monovalentes y/o restos de alcoholes monovalentes y/o restos de ácidos hidroxicarboxílicos debiendo disponer como mínimo una parte de los restos de grupos etilénicamente insaturados copolimerizables.
- 10.
15. Estos poliésteres insaturados se obtienen generalmente por condensación en fusión o condensación bajo condiciones azeotrópicas de sus componentes.

- En general ha demostrado ser conveniente que los poliésteres insaturados muestren un índice de acidez de 5 a 70, preferentemente 25 a 50, así como un peso molecular promedio de 800 a 4000 aproximadamente.
- 20.

- Como alcoholes polivalentes, especialmente divalentes, en caso dado insaturados son adecuados los alcanodíoles que contienen los grupos usuales, especialmente acíclicos, grupos cíclicos, así como también ambas clases
- 25.

403244



- de grupos, tales como etilenglicol, propilenglicol-(1,2), butilenglicol-(1,3), butanodiol-(1,4), hexanodiol-(1,6), 2,2-dimetilpropanodiol-(1,2), dietilenglicol, trietilenglicol, ciclohexanodiol-(1,2), 2,2-bis-(p-hidroxiciclohexil)propano, neopentilglicol, 1,4-bis-metilolciclohexano ó 1,4-butenodiol. Además, se pueden emplear en cantidades subordinadas, simultaneamente, alcoholes monovalentes, tales como, por ejemplo, alcoholes bencílicos. Los alcoholes polivalentes, especialmente divalentes, se emplean, por lo general, en cantidades estequiométricas o aproximadamente estequiométricas con ácidos carboxílicos polibásicos, especialmente dibásicos, o bien sus derivados condensables.
- Acidos carboxílicos adecuados, o bien sus derivados, son ácidos carboxílicos dibásicos olefinicamente insaturados, tales como, por ejemplo, ácido maléico, ácido fumárico, ácido itaconico, ácido citraconico y ácido mesaconico o bien sus anhídridos. En los poliésteres pueden estar además condensados adicionalmente ácidos carboxílicos dibásicos insaturados y/o saturados, tales como, por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido α -metilglutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido(anhídrido) ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido dihidroftálico, ácido 1,2,3,6-tetrahidroftálico, ácido 3,6-endometilen-1,2,3,6-tetrahidroftálico o sus productos de sustitución de cloro, tales como, por ejemplo, ácido
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



403244

2,3,4,5,7,7-hexacloro-2,5-endometilen-1,2,5,6-tetrahidroftálico, además, ácidos carboxílicos mono-, tri- y polibásicos, tales como por ejemplo, ácido propiónico, ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico ó ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico.

5. Los poliésteres insaturados de esta clase están constituidos preferentemente de 0,8 a 2,4 moles de ácido maléico y 0,8 a 2,4 moles de ácido ftálico y 1,6 a 4,8 moles de 1,2-propilenglicol o de cantidades aproximadamente molares de ácido 2,3,4,5,7,7-hexacloro-2,5-endometilen-1,2,5,6-tetrahidroftálico y butanodiol-(1,3).

10. Como compuestos (b) monómeros, olefinicamente insaturados, polimerizables, son adecuados todos los compuestos monómeros usuales, copolimerizables con poliésteres insaturados, especialmente los compuestos (met)acrílicos y vinílicos, tales como los ésteres del ácido acrílico o ácido metacrílico con alcoholes con 1 a 8 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo o glicoldimetacrilato, amidas, N-metilolamidas o bien N-metilolamidas eterificadas o nitrilos de ácidos monocarboxílicos α , β -insaturados, tales como, por ejemplo, acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida, N-butoximetilmetacrilamida, acrilonitrilo o metacrilonitrilo, ésteres vinílicos de ácidos mono- y policarboxílicos, tales como, por ejemplo, acetato de vinilo, propionato de vinilo o succinato de divinilo, com-
- 15.
- 20.
- 25.

403244



- puestos N-vinílicos, tales como N-vinilpirrolidona, viniléteres de compuestos mono- y polioxi, tales como por ejemplo, isobutilviniléter o butanodiol-(1,4)-diviniléter. Además son adecuados los compuestos alílicos, tales
5. como los ésteres alílicos de ácidos mono- o policarboxílicos saturados o insaturados, ó ácidos inorgánicos, tales como por ejemplo, ftalato de dialilo, maleato de dialilo, cianurato de trialilo o fosfato de trialilo, así como los aliléteres de compuestos mono- y polioxi, tales como glicol-
10. dialililéter, pentaeritritoltetralililéter, tetrametilolacetilendiureadialililéter y sus productos de condensación aún solubles en los poliésteres insaturados. Preferentemente adecuados son los compuestos vinil-aromáticos, tales como estireno, estirenos sustituidos por alquilo y/o halógeno,
15. viniltolueno, divinilbenceno o vinilnaftaleno así como metilestireno. Asimismo son adecuadas las mezclas de los monómeros mencionados.

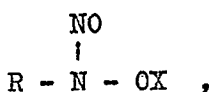
- La composición de la mezcla de poliéster insaturado y como mínimo un compuesto monómero, olefinicamente insaturado, polimerizable, se puede variar entre amplios límites. Por lo general, las mezclas contienen un
20. 20 a 70% preferentemente un 30 a 60 % en peso de compuestos monómeros, olefinicamente insaturados, y en forma correspondiente un 80 a 30% preferentemente un 70 a 40 % en peso
25. de poliéster insaturado. Estas mezclas pueden contener, en



403244

cantidades subordinadas, ulteriores polímeros insaturados, tales como, por ejemplo, homo- y copolímeros de polibutadieno.

5. Como inhibidor de la polimerización (c) se emplean, según la presente invención, las sales de N-nitroso-hidroxi-
xilaminas N-sustituídas de fórmula general



10. en la que R significa un resto alifático, cicloalifático o aralifático con hasta 18 átomos de carbono y X significa un metal o un resto amónico, en caso dado orgánico. La obtención de estos compuestos se puede apreciar en la patente alemana 1.019.657. Como restos R alifáticos, cicloalifáticos y aralifáticos entran en consideración, por
15. ejemplo, los grupos metilo, isopropilo, butilo, bencilo, ciclooctilo, cicloheptilo y, especialmente, el grupo ciclohexilo.

20. Como resto X son adecuados, además del resto amónico mismo, también los restos amónicos orgánicos, así como todos los metales, por ejemplo, potasio, magnesio, calcio, estroncio, aluminio, plomo, plata, cobre, cinc, mercurio, cerio, hierro, níquel, cobalto. Preferentemente adecuados son las sales de cobalto, de cinc y, en especial, la sal de aluminio de la N-nitroso-N-ciclohexilhidroxilamina.
25. mina.



Las sales de las N-nitroso-hidroxilaminas N-sustituídas están contenidas en las resinas de poliéster, por lo general, en una cantidad de 0,001 a 1, preferentemente 0,01 a 0,05 % en peso, referido a la suma de las partes en peso de los componentes (a) y (b).

Las resinas de poliéster insaturados, según la presente invención, pueden contener adicionalmente también inhibidores de la polimerización usuales, tal como, por ejemplo, hidroquinona. Con estas combinaciones de inhibidor, si bien no se puede lograr una incoloración completa de los productos, se puede, sin embargo, graduar a opción el comportamiento del endurecimiento.

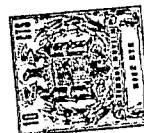
La adición de las sales de las N-nitroso-hidroxilaminas N-sustituídas se efectúa convenientemente mediante mezcla con el poliéster a temperatura elevada, esto es, por ejemplo, a temperaturas superiores a 100°C, antes de mezclar con el compuesto monómero, olefinicamente insaturado, polimerizable (por ejemplo, estireno). Las resinas de poliéster insaturadas según la presente invención pueden obtenerse también mediante mezcla de los diferentes componentes o de sus mezclas en secuencia arbitraria. La mezcla de los componentes se efectúa en los grupos mezcladores usuales, tales como, por ejemplo, calderas de agitación, en una zona de temperaturas de 10 a 150°C, preferentemente 80 a 120°C.

403244



- Como ulteriores aditivos (d) en las resinas de poliéster insaturadas, según la presente invención, entran en consideración sustancias de efecto aclarador del color, tales como, por ejemplo, ácido fosforoso, ácido láctico,
5. ácido málico y sus sales, por lo general en cantidades inferiores a un 1 % en peso, referido a la suma de las cantidades en peso de (a) y (b); pigmentos, tales como, por ejemplo, dióxido de titanio, rojo de óxido de hierro, verde cromo, así como pigmentos colorantes orgánicos; materiales
10. de carga, tales como, por ejemplo, caolín, creta, dolomita en forma más o menos finamente repartida; aditivos influenciadores del comportamiento de la viscosidad de las resinas de poliéster, tales como óxido de magnesio, ácido silícico altamente disperso, fibras de amianto; así como ma-
15. teriales de refuerzo, tales como, por ejemplo, fibras de vidrio, en las formas usuales para la técnica de las fibras reforzadas, fibras textiles, carbono, boro y metal, mechones, así como los aditivos usuales para la obtención de resinas de poliéster de escasa contracción.
20. Las resinas de poliéster insaturadas, estabilizadas con las sales de las N-nitroso-hidroxilaminas N-sustituídas, especialmente las sales de aluminio, cinc o cobalto de la N-nitroso-N-ciclohexilhidroxilamina, están esencialmente menos teñidas que las mismas resinas de poliéster que
25. han sido estabilizadas con los inhibidores usuales y sumi-

403244



nistran también, al endurecer, unos productos teñidos considerablemente más claros. Productos de endurecimiento incoloros, claros como el agua, se obtienen mediante adición de reducidas cantidades de las sustancias aclaradoras de color ya mencionadas, tal como, por ejemplo, ácido fosforoso.

Las resinas de poliéster insaturadas según la presente invención son adecuadas para todos los campos de aplicación, para los cuales entran generalmente en consideración las resinas de poliéster insaturadas. Así resultan adecuadas, por ejemplo, como lacas, como resinas de colada y para la obtención de materiales moldeados, en caso dado reforzados, tales como masas para aplicación a espátula, masas de prensado, esteras de resina y productos preimpregnados.

El endurecimiento de las resinas de poliéster de la presente invención se puede realizar según todos los métodos conocidos para las resinas de poliéster insaturado. Así, se puede efectuar el endurecimiento tanto a temperatura ambiente, empleando un peróxido, o hidroperóxido de cetonas, tal como peróxido de ciclohexanona, peróxido de metiletilcetona o bien hidroperóxido de cumol, como iniciador, y una sal de metal pesado, especialmente una sal de cobalto de un ácido carboxílico, tal como octoato de cobalto o naftenato de cobalto, así como también empleando

403244



5. un peróxido diacílico, tal como, por ejemplo, peróxido de benzoylo, junto con una amina aromática terciaria, tal como, por ejemplo, dimetilanilina o dietil-p-toluidina, así como bajo empleo de un peróxido orgánico arbitrario, a una temperatura elevada de unos 50 hasta unos 160°C.

Además, las resinas de poliéster insaturadas según la presente invención son adecuadas para endurecimiento mediante radiación ionizante, tal como radiación de electrones, rayos X, rayos γ o radiación mixta radioactiva.

10. Las partes y porcentajes mencionados en los ejemplos son partes en peso y porcentajes en peso.

Ejemplo 1

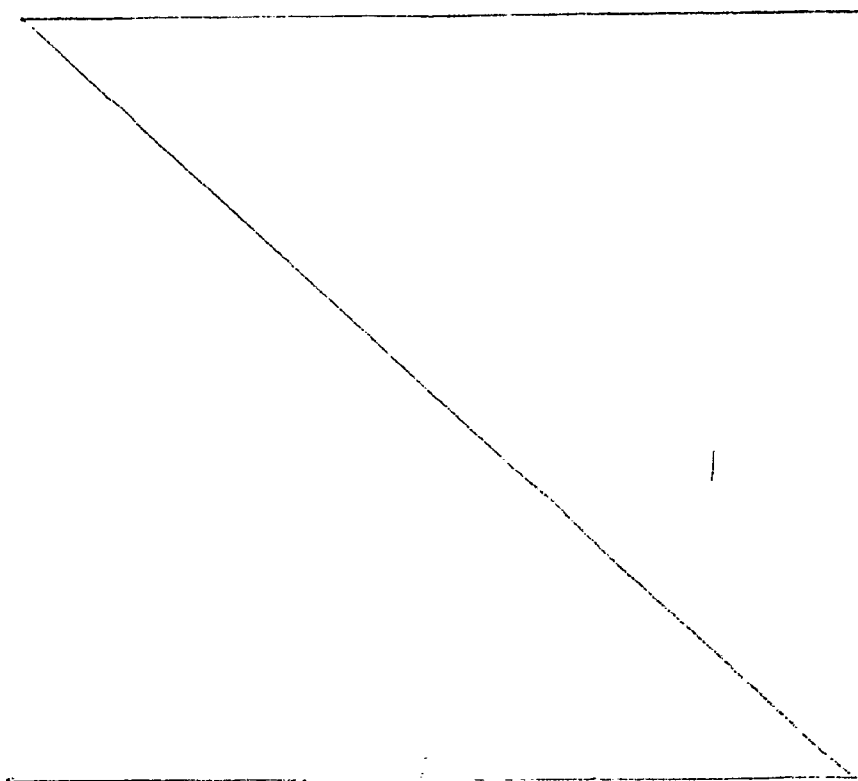
15. Se esterifican, bajo agitación, a 200°C, 431 partes de anhídrido maléico, 325 partes de anhídrido ftálico y 525 partes de propilenglicol-1,2, conduciéndose nitrógeno por encima hasta que el índice de acidez haya bajado en el producto de reacción a unos 50. Después de enfriar a unos 120°C se adicionan los inhibidores hidroquinona, la sal de aluminio de la N-nitroso-N-ciclohexilhidroxilamina, o bien la correspondiente sal potásica o bien cálcica, y las mezclas de poliéster-estabilizador en cada caso mezcladas al 65 % en estireno.

20. La adición de ácido fosforoso al 50 % se efectúa en las cantidades indicadas en la tabla II. En 25. la tabla I se indican la estabilidad al almacenamiento

403244



- a 60 y a 80°C, en la tabla II los resultados del endurecimiento con los sistemas peróxido de ciclohexanona/naftenato de cobalto y peróxido de benzoilo/dimetilani-
lina a 25°C. Además, se endurecen películas con un espesor de capa de 100 μm en la forma usual y el tiempo de secado se determina con los aparatos de arenamiento usuales en la industria de las lacas (tabla II. En algunos casos se indica también el color de las piezas coladas tal y como se obtienen bajo un endurecimiento a
- 5.
- 10.
- temperatura ambiente.



403244 4

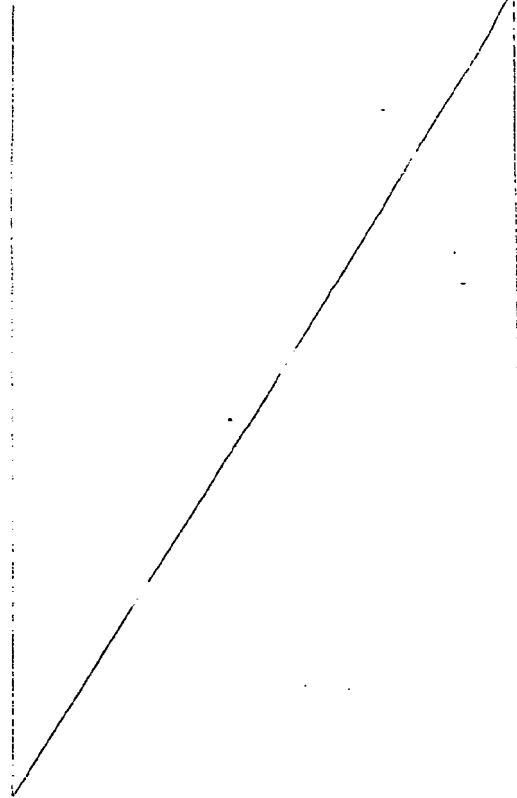
03244



T A B L A I

Aditivo (%)

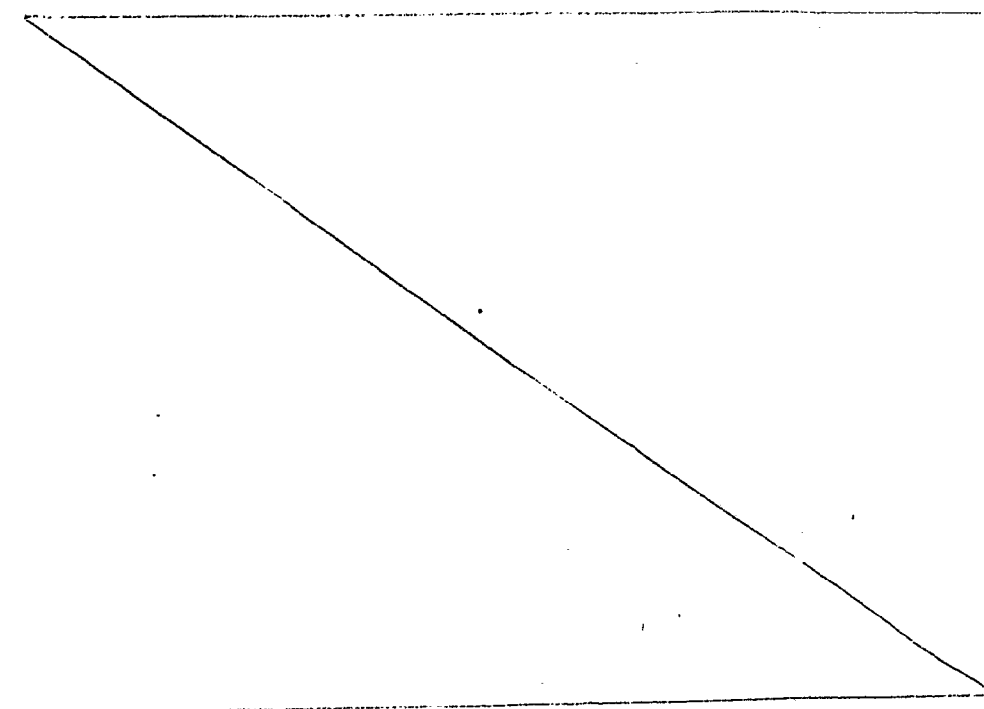
Hidroquinona	0,01	-	-	-	0,0053	0,01
Sal de aluminio de N-nitroso-N-ciclohexilhidroxilamina	-	0,01	0,05	-	0,0066	0,01
Sal de calcio de N-nitroso-N-ciclohexilhidroxilamina	-	-	-	0,01	-	-
Estabilidad al almacenamiento (en horas) a 60°C	190	200	317	330	400	320
Estabilidad al almacenamiento (en horas) a 80°C	42	110	166	42	110	166



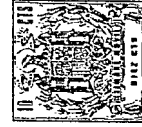
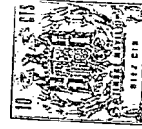
403244 4

T A B L A I

Aditivo (%)				
Hidroquinona	0,01	-	-	-
Sal de aluminio de N-nitroso-N-ciclohexilhidroxilamina	-	0,01	0,05	-
Sal de calcio de N-nitroso-N-ciclohexilhidroxilamina	-	-	-	0,
Estabilidad al almacenamiento (en horas) a 60°C	190	200	317	33
Estabilidad al almacenamiento (en horas) a 80°C	42	110	166	4



03244



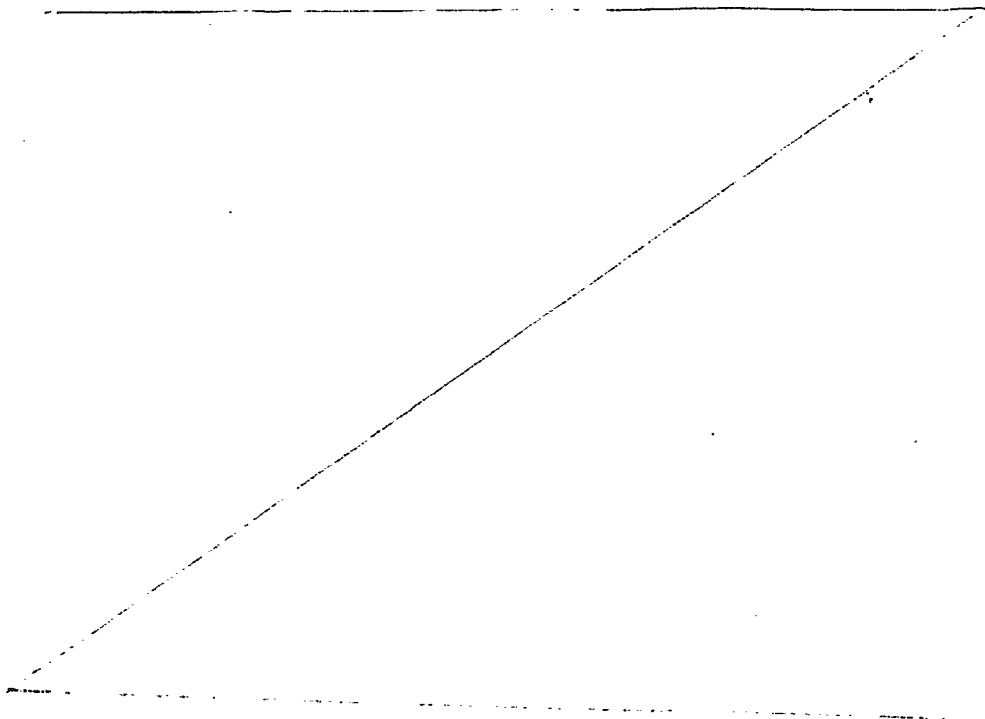
- 0,0033 0,01

- 0,0066 0,01

0,01 - -

330 400 320

42 110 166



403244

T A B L A II

Aditivo (%)

a) Hidroquinona	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,05	0,05	-	-	-	-	-	-
b) x) -Sal de Al	-	-	-	-	-	-	-	0,01	0,01	0,05	0,05	0,01	0,01
c) x) -Sal de K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
d) x) -Sal de Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acido fosforoso (al 50%)	-	-	-	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Sistema iniciador

A (25°C) (1)	4/0,4	2/2	-	2/2	4/0,4	4/0,4	-	4/0,4	-	4/0,4	-	4/0,4	2,
Sistema iniciador B (25°C) (2)	-	-	3/0,1	-	-	-	3/0,2	-	3/0,2	-	3/0,2	-	-

Tiempo de gelifi-
cación (min/sec)

	9	5,30	10	6/00	endure ce en el trans curso de varias horas	199	18/00	2/23	1/22	3/24	1/42	4/30	3
--	---	------	----	------	--	-----	-------	------	------	------	------	------	---

Δ t (min/sec)

	9	6/30	4/30	7/00		50	11/34	10/12	3/24	12/35	4/00	6/30	6/
--	---	------	------	------	--	----	-------	-------	------	-------	------	------	----

T máx. (°C)

	140	145	156	143		35	112	148	148	103	112	140	14
--	-----	-----	-----	-----	--	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	----

Color de la pie-
za colada (25 mm

	amarilla			amarillo claro								trillo aro	
--	----------	--	--	-------------------	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--

Ø, endurecimiento
con sistema ini-
ciador A 1/01

Tiempo de secado de la película (3) con sistema ini- ciador A (min)													1
---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---

x) = N-Nitroso-N-ciclohexilhidroxilamina

(2) Si:

(1) Sistema iniciador A: % de CYCLONOX (R) E 50% de acelerador de CO

(Pe

(al 1% en Co) (CYCLONOX E 50 = Solución al 50% de peróxido de ciclo-

de

hexanona en plastificante Producto comercial de Oxydo GmbH, Emmerich/
Rhein)

(3) O,:

um

-16- 134

403244



-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0033
5	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	-	-	-	-	0,0066
-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	0,01	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	0,01	-
-	-	-	0,015	0,020	0,040	0,020	-	-	0,02	-	0,02	-
-	4/0,4	2/2	2/2	2/2	2/2	4/0,4	-	4/0,4	-	4/0,4	-	4/0,4
,2	-	-	-	-	-	-	3/00	-	-	-	-	-
42	4/30	3	3	3	3	4/30	3	4/30	-	5	-	3
/00	6/30	6/30	6/30	7	7	11	4	7/30	-	6	-	8
12	140	145	145	145	140	132	158	150	-	140	-	145
	amarillo claro		inco loro	inco- loro	inco- loro	inco- loro		amarillo claro	inco- loro	amarillo claro	inco loro	amarillo débil
		13	13	13	13			14		15		

(2) Sistema iniciador B: % de pasta BP % de dimetilanilina.
(Pasta BP= suspensión al 50% de peróxido de benzoilo en ftalato de dibutilo)

ch/ (3) 0,1 % de parafina (P.eb. 50 a 52°C) Espesor de película: 100
um húmeda, comprobación en aparato de arenamiento.

403244



5. En la estabilización con hidroquinona, un aumento del contenido en hidroquinona de 0,01 % a 0,05 % aporta una prolongación de la estabilidad al almacenamiento, pero simultaneamente un considerable retraso en la reacción de endurecimiento. Una adición de ácido fosforoso a la resina de poliéster, estabilizada con hidroquinona, actúa, especialmente con reducidos contenidos de cobalto, de un modo tan fuertemente retardante, que el endurecimiento necesita varias horas. En el caso más favorable se obtienen con ello

10. productos endurecidos teñidos de amarillo claro.

15. Mediante el empleo de sales de aluminio de N-nitroso-N-ciclohexilhidroxilamina en cantidades entre 0,01 y 0,05 % se aumenta, según aumenta la cantidad del inhibidor, no solo considerablemente la estabilidad al almacenamiento sino nada o casi nada el comportamiento al endurecimiento tanto al endurecer en frío como al endurecer en caliente. El endurecimiento se desarrolla con considerable más rapidez que con una estabilización correspondiente con hidroquinona. Mediante adición de ácido fosforoso se presenta solo un retraso inessential; al emplear un 2% de acelerador de cobalto (solución al 10 % en estireno de nafte-

20. nato de cobalto, un 1 % de cobalto) tal y como se recomienda en general para el endurecimiento de lacas, no se aprecia ningún retraso. Los tiempos de secado se vuelven más

25. cortos y los productos de endurecimiento totalmente inco-

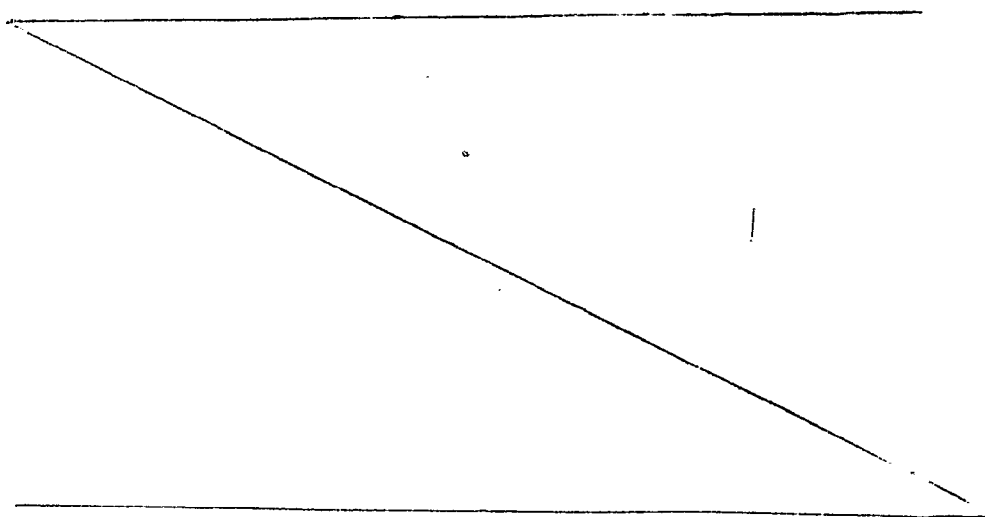
403244



- loros. La sustitución de la sal de aluminio de la N-nitroso-N-ciclohexilhidroxilamina por la sal de potasio o de calcio aporta solo variaciones inesenciales. Estos resultados se aprecian tanto en la resina según el ejemplo 1 como también en la resina de reacción más lenta según el ejemplo 2.
- 5.

Ejemplo 2

- Se esterifican como en el ejemplo 1 232 partes de anhídrido maléico, 592 partes de anhídrido ftálico y 480 partes de propilenglicol-1,2, hasta un índice de acidez de unos 50. Después de enfriar a 120°C se agregan los inhibidores a) hidroquinona y b) la sal de aluminio de la N-nitroso-N-ciclohexilhidroxilamina y el poliéster se disuelve al 65 % de estireno. La adición del ácido fosforoso se efectúa como en el ejemplo 1.
- 10.
- 15.





T A B L A III

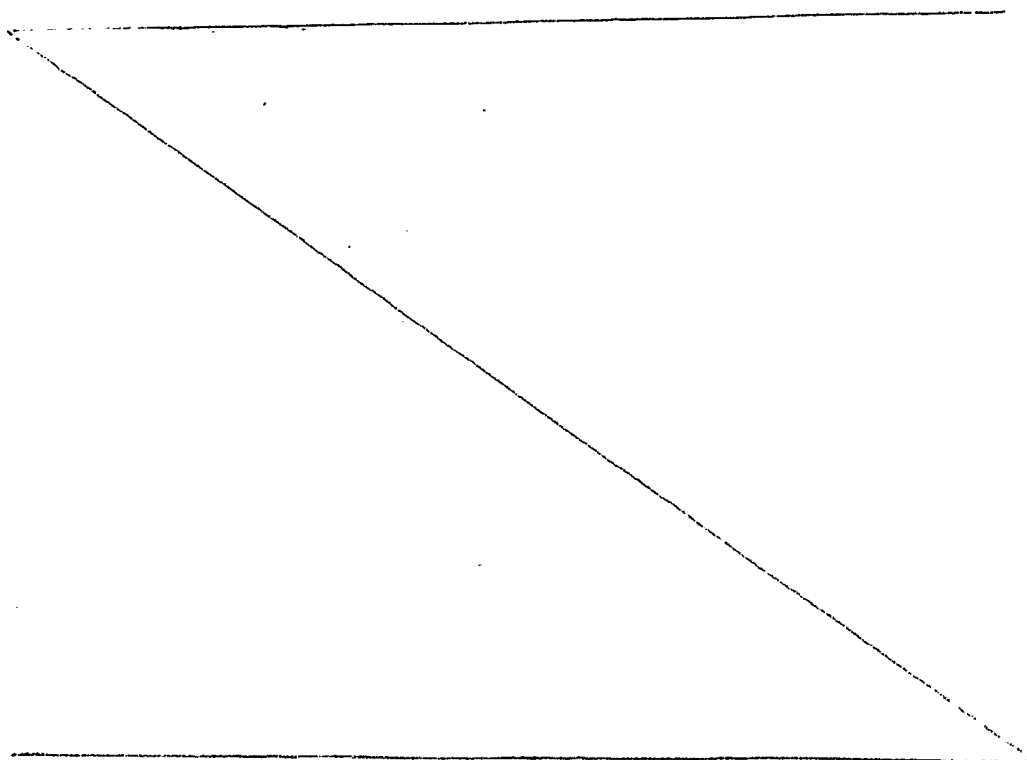
(Resina de poliéster según el ejemplo 2)

Aditivo (%)

a) Hidroquinona	0,01	-
b) Sal de Aluminio de N-nitroso-N-ciclohexilhidroxilamina	-	0,01

Estabilidad al almacenamiento a

80°C	68 horas	100 horas
------	----------	-----------



403244

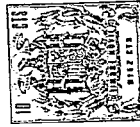
T A B L A IV

Aditivo (%):				
a) Hidroquinona	0,01	0,01	0,01	0,01
b) Sal de Al N-nitroso-N-ciclohexilhidroxilamina	-	-	-	-
Acido fosforoso (al 50%)	-	-	0,01	0,01
<hr/>				
Sistema iniciador A (1) (25°C)	4/0,4	2/2	2/2	4/0,4
<hr/>				
Tiempo de gelificación (min/sec)	10/30	8/30	9/30	endure transc rias h
Δ t (min/sec)	17/30	12	17/30	
T máx. (°C)	80	56	65	
Color de la pieza colada (25 mm Ø; endurecimiento con sistema iniciador A 1/0,1	amarillo		amarillo claro	
Tiempo de secado de la película (3) (min)		27		

- (1) Sistema iniciador A: % de CYCLONOX^(R) E 50% de acelerador de Co (al 1% en Co) (CYCLONOX E 50= Solución al 50% de peróxido de ciclohexanona en plastificante Producto comercial de Oxydo GmbH, Emmerich/Rhein)
- (2) Sistema iniciador B: % de pasta BP % de dimetilánilina (Pasta BP= suspensión al 50% de peróxido de benzoilo en ftalato de dibutilo)
- (3) 0,1 % de parafina (P.eb. 50 a 52°C) Espesor de película: 100 um húmeda, comprobación en aparato de arenamiento.

403244

20-124



0,01	-	-	-	-
-	0,01	0,01	0,01	0,01
0,01	-	-	0,01	0,01

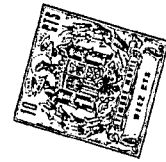
4/0,4	4/0,4	2/2	4/0,4	2/2
-------	-------	-----	-------	-----

endurece en el transcurso de va- rias horas	5/30	4	7	6
	16	11	19	11/30
	80	57	52	52

amarillo claro	amarillo claro	incolore	incolore
-------------------	-------------------	----------	----------

20

403244



Ejemplo 3

El poliéster insaturado preparado como en el ejemplo 1 (índice de acidez 50) se mezcla a) con hidroquinona y b) con la sal de cobalto de la N-nitroso-N-ciclohexilhidroxilamina y a continuación se disuelve al 65 % en estireno (contenido en inhibidor 0,01 o bien 0,02 %).

5.

La estabilidad al almacenamiento, determinada a 80°C, asciende para a) a 40 horas y para b) a 75 horas.

10.

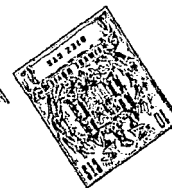
Las pruebas a) y b) se endurecieron con el sistema iniciador A (véase el ejemplo 1) 4/0,4 o bien 4/0 endurecido a 25°:

	Prueba a)	Prueba b)
Tiempo de gelificación (min)	9	4
Δt (min/sec)	18	15/30
15. T máx. (°C)	140	140

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Austria con fecha y número siguientes: 28 de mayo de 1971, n° A 4648/71; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales

25 .



en vigor. Siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento para preparar resinas de poliésteres insaturados; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para preparar resinas de poliésteres insaturados, conteniendo una mezcla de a) como mínimo un poliéster insaturado usual, b) como mínimo un compuesto monómero, olefinicamente insaturado, polimerizable, c) como mínimo un inhibidor de la polimerización y, en caso dado d) posteriores aditivos usuales, caracterizado porque como resina de poliéster insaturado se mezcla una que contiene una sal de una N-nitroso-hidroxilamina N-sustituída de fórmula general
- 10.

NO



15. en la que R significa un resto alifático, cicloalifático o aralifático con hasta 18 átomos de carbono y X significa un metal o un resto amónico, en caso dado orgánico.

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el resto R en la sal de la N-nitroso-hidroxilamina N-sustituída es un resto ciclohexilo.

- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la sal de la N-nitroso-hidroxilamina N-sustituída se incorpora en una cantidad de 0,001 a 1 % en peso referido a la suma de las cantidades en peso de a) y b).

25. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2

ME

403244



ó 3, caracterizado porque como sal de la N-nitroso-N-ciclohexilhidroxilamina se incorpora su sal de aluminio, de cinc o de cobalto.

5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorpora como mínimo otro aditivo usual para resinas de poliéster del grupo consistente en inhibidor de la polimerización, sustancia de efecto aclarador del color, acelerador, pigmento, material de carga, sustancia influenciadora de la viscosidad, reforzador y aditivo reductor de la contracción.

10. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como compuesto monómero, olefinicamente insaturado, polimerizable, se incorpora un cromato de vinilo.

15. 7.-Procedimiento para preparar resinas de poliésteres insaturados; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

27 MAYO 1972

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
P. P. Firmados L. Gasta Firmados