

434793

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 30 398

=====

In. Cl. C07D; C08K // C08G; C09

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA ENDURECER MASAS DE MOLDEO, DE APLICACION Y DE REVESTIMIENTO.

Solicitante:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

434793

La presente invención se refiere al empleo de amidas acetoacéticas de aminas cíclicas como aceleradores de endurecimiento en masas de moldeo y recubrimiento de resinas de poliéster insaturadas.

- 5 El endurecimiento de resinas de poliéster insaturadas, es decir de mezclas a partir de, como mínimo, un poliéster insaturado y, como mínimo, un compuesto monómero, olefinicamente insaturado y copolimerizable con el poliéster, se lleva a cabo según un mecanismo de cadena de radicales. Los radicales
- 10 se obtienen en un endurecimiento en frío por descomposición catalítica de peróxidos (iniciador), actuando por ejemplo sales metálicas, aminas aromáticas terciarias, entre otros, como aceleradores para la descomposición del peróxido. Esta clase de endurecimiento transcurre forzosamente en forma muy
- 15 lenta, de manera que era preciso hallar un nuevo procedimiento que permitiese reducir el tiempo de endurecimiento. Esto se logra por ejemplo adicionando determinados compuestos a los sistemas redox (iniciador/acelerador). Tales sustancias son, entre otras, los compuestos de 1,3-diceto, las aminas y los
- 20 endioles.

como aceleradores en masas de moldeo y recubrimiento conteniendo mezclas de poliéster insaturado, un compuesto monómero, olefinicamente insaturado y copolimerizable, como mínimo, así como sustancias formadoras de radicales orgánicas, en
5 cantidades de 0,01 a 5 por ciento en peso, referido a la resina de poliéster insaturada.

Como amidas acetoacéticas de aminas de cinco anillos a emplear conforme a la invención sean mencionadas, por ejemplo, las de la pirrolidina, de la alquilpirrolidina, de la prolina, de la
10 pirazolidina, de la oxazolidina y de la tiazolidina, tales como la N-acetoacetilprolina, la N-acetoacetilpirazolidina, la N-acetoacetiloxazolidina, la N-acetoacetiltiazolidina; se prefieren en especial la N-acetoacetilpirrolidina y la N-acetoacetil-2-metil-pirrolidina.

15 Las amidas de ácido acetoacético de aminas de cinco anillos a emplear conforme a la invención se utilizan en las masas de moldeo y de recubrimiento en cantidades de 0,01 a 5, preferentemente 0,1 a 0,5 % en peso, referido a la mezcla a partir de
20 poliéster insaturado y, como mínimo, un compuesto monómero, olefinicamente insaturado y copolimerizable.

Frente a los aditivos de efecto acelerador conocidos, las ami-

das acetoacéticas a emplear conforme a la invención se destacan por un efecto acelerador considerablemente más fuerte, un color más claro y porque proporcionan a los moldeados y las películas de barniz una mayor estabilidad al almarilleamiento. Los tiempos de secado en el endurecimiento de películas que ascienden a unos 15 minutos en el caso de emplear un 0,5 % en peso de las amidas acetoacéticas citadas en la memoria de patente alemana 1 195 491, son considerablemente más cortas cuando se sustituyen dichas amidas por una cantidad equimolar de las amidas acetoacéticas de cinco anillos conformes a la invención.

Como resinas de poliéster insaturadas entran en consideración, las soluciones de poliéster insaturado usuales en compuestos vinilo copolimerizables. Como poliésteres, insaturados entran en consideración los productos de policondensación usuales a partir de ácidos carboxílicos polivalentes, especialmente bivalentes o sus derivados esterificables y alcoholes polivalentes, especialmente bivalentes, que están ligados entre sí en forma de éster, y, en caso dado, adicionalmente radicales de ácidos carboxílicos monovalentes y/o radicales de alcoholes monovalentes y/o radicales de ácidos hidroxicarboxílicos, siendo preciso que por lo menos una parte de los radicales disponga de grupos etilénicamente insaturados, copolimerizables.

Los ácidos carboxílicos apropiados para la obtención de poliésteres insaturados o bien sus derivados esterificables, son los ácidos carboxílicos bibásicos, olefinicamente insaturados, tales como el ácido maléico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido citraconónico, el ácido mesaconónico, o bien sus anhídridos o ésteres. Los poliésteres pueden contener incorporados por condensación adicionalmente otros ácidos carboxílicos bibásicos, insaturados y/o saturados, tales como el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido α -metilglutárico, el ácido adípico, el ácido sebacínico, el ácido ftálico (anhídrido), el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido dihidroftálico, el ácido 1,2,3,6-tetrahidroftálico, el ácido 3,6-endometilen-1,2,3,6-tetrahidroftálico, o sus productos sustituidos por cloro, tales como el ácido 2,3,4,5,7,7-hexacloro-2,5-endometilen-1,2,5,6-tetrahidroftálico, además ácidos carboxílicos mono, tri o polibásicos, tales como el ácido propiónico, el ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico, el ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico o el ácido biciclooctenotetracarboxílico.

20 Como alcoholes polivalentes, especialmente bivalentes, en caso dado insaturados son apropiados para la constitución de los poliésteres insaturados los usuales; en especial, los grupos acíclicos, los grupos cíclicos así como también los alcanodiolos y oxalcanodiolos conteniendo ambos grupos, tales como el

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-
5 bis-metilolciclohexano, trimetilolpropanomonoaliléter o el
1,4-butenodiol. Además pueden emplearse adicionalmente canti-
dades inferiores de alcoholes monovalentes, tales como propa-
nol, alcoholes bencílicos, o alcoholes más que bivalentes,
tales como la glicerina, el trishidroxietilisocianurato, la
10 pentaeritria o el trimetilolpropano. Los alcoholes polivalen-
tes, especialmente bivalentes, se hacen reaccionar, por lo
general, en cantidades estequiométricas o casi estequiométricas
con los ácidos carboxílicos polibásicos, especialmente bibási-
cos, o bien sus derivados condensables. Los dioles también
15 pueden sustituirse total o parcialmente por epóxidos.

Los poliésteres insaturados se preparan, usualmente, a par-
tir de sus componentes por condensación bajo fusión, o por
condensación bajo condiciones azeotrópicas. Pero también pue-
den obtenerse a partir de anhídridos de ácido y epóxidos por
20 polimerización en la que se abren los anillos.

Ha demostrado ser conveniente que los poliésteres insaturados
presenten un número de ácido de 10 a 100, preferentemente de
30 a 60, así como un peso molecular medio de aproximadamente

1 000 a 4 000.

Los poliésteres insaturados de esta clase están compuestos, preferentemente, de 1 mol de ácido maléico y 0,1 a 3 moles de ácido ftálico y aproximadamente 4,5 moles de propilenglicol-
5 (1,2).

Como compuestos monómeros, olefinicamente insaturados y copolimerizables se prestan todos los usuales, que son copolimerizables con los poliésteres insaturados, preferentemente aquellos que son líquidos a temperatura ambiente, especialmente
10 los compuestos de (met)-acrilo y vinilo, tales como los ésteres de ácido acrílico o metacrílico con alcoholes con 1 a 8 átomos de carbono, como por ejemplo el ^{etil}éster de ácido acrílico, el butiléster de ácido acrílico, el 2-hexiléster de ácido acrílico, el metiléster de ácido metacrílico o el butiléster
15 de ácido metacrílico, las amidas, las N-metilolamidas o bien las N-metilolamidas esterificadas o los nitrilos de ácidos monocarboxílicos α, β insaturados, tales como la acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida, N-butoimetilmetacrilamida,
20 acrilonitrilo o metacrilonitrilo, el viniléster de ácidos mono o policarboxílicos, tales como vinilacetato, vinilpropionato o diviniléster de ácido succínico, los compuestos de N-vinilo, tales como la N-vinilpirrolidona, los viniléteres de compuestos mono y polioxi, tales como el isobutilviniléter o butanodiol-

(1,4)-diviniléter. Además son adecuados como compuestos monó-
meros copolimerizables los compuestos de alilo o metalilo,
tales como los alilésteres o metalilésteres de ácidos mono
o policarboxílicos saturados o insaturados o de ácidos incor-
5 gánicos, como por ejemplo el dialilftalato, el dialilmaleato,
el trialilcianurato o trialilfosfato, así como los aliléteres
o bien metaliléteres de compuestos mono o polioxi, tales como
el glicolaliléter, el pentaeritritatetraaliléter, el dialil-
éter de tetrametilolacetilendiurea y sus productos de conden-
10 sación todavía solubles. Se prefieren los compuestos de vini-
lo aromáticos, tales como estireno, estirenos sustituidos por
alquilo y/o halógeno, como por ejemplo viniltolueno, o vinil-
naftaleno, así como α -metilestireno. También son adecuadas
las mezclas de los monómeros mencionados. Además pueden
15 emplearse adicionalmente cantidades inferiores de compuestos
olefínicamente poliinsaturados, tales como el divinilbenceno,
o el éster de ácido (met)-acrílico de alcoholes polivalentes,
como por ejemplo los alquilenglicoldiacrilatos o alquilen-
glicoldimetacrilatos.

20 La composición de la mezcla de poliéster insaturado y, como
mínimo, un compuesto monómero, olefínicamente insaturado y
polimerizable tiene un amplio margen de variación. Por regla
general, las mezclas contienen un 20 a 80, preferentemente un

30 a 60 % en peso de compuestos monómeros, olefinicamente insaturados, y un 80 a 20, preferentemente un 70 a 40 % en peso, respectivamente, de poliéster insaturado. Estas mezclas pueden contener, en caso dado y en cantidades inferiores, otros polímeros insaturados, tales como homo o copolímeros de polibutadieno o prepolímeros de dialilftalato.

Las masas de moldeo y recubrimiento conformes a la invención contienen, además, peróxidos orgánicos, tales como el peróxido de ciclohexanona, el peróxido de metiletilacetona o iniciadores por luz, tales como bencilo, benzofina y sus derivados, en especial su alquiléter, en cantidades de un 0,2 a 8, preferentemente 1 a 4 % en peso, referido a la mezcla de poliéster insaturado y el compuesto olefinicamente insaturado, así como eventualmente aceleradores, tales como sales de cobalto, por ejemplo, octoato de cobalto o naftenato de cobalto, en cantidades de un 0,01 a 2, preferentemente 0,02 a 1 % en peso, referido a la mezcla de poliéster insaturado y el compuesto olefinicamente insaturado. Las amidas acetoacéticas a emplear conforme a la invención se adicionan, convenientemente, antes de agregar la sustancia formadora de radicales.

Como sustancias adicionales que se agregan, en caso dado, a las resinas de poliéster insaturadas entran en consideración, entre otras, sustancias de efecto blanqueador, tales como el ácido

fosforoso, sustancias formadoras de capa, como por ejemplo la parafina, cera, el esteariléster de ácido esteárico, que garantizan un endurecimiento no pegajoso de las superficies, sustancias de relleno, como por ejemplo caolín, tiza, talco, dolomita finamente molida, sustancias de refuerzo, tales como 5 fibras, fieltros y tejidos de vidrio, pigmentos, como por ejemplo el dióxido de titanio, espesadores, como por ejemplo el óxido de magnesio, el hidróxido cálcico, agentes tixótropos, tales como los derivados del aceite de ricino, los poliuretanos, estabilizadores o bien inhibidores, tales como la 10 hidroquinona, terc.-butil-pirocatequina, p-benzoquinona, sales de cobre, fosfitas, fosfinas, y otras sustancias de efecto acelerador, tales como el ácido ascórbico o aminas.

Las resinas de poliéster insaturadas conformes a la presente 15 invención pueden emplearse como masas de moldeo y de recubrimiento por ejemplo para recubrir materiales de madera mejorada, papel, sustancias plásticas y metales. El endurecimiento de estas masas se efectúa a temperatura ambiente o a temperatura elevada, en caso dado, bajo acción de luz.

20 Las partes y los porcentos mencionados en los ejemplos se refieren al peso.

EJEMPLO

100 partes de una resina de poliéster insaturada compuesta
de 65 partes de un poliéster insaturado con el número de
ácido de 50 - que a su vez se compone de ácido maléico, áci-
do o-ftálico y propilenglicol-1,2 en la relación molar de
2 : 1 : 3 -, y 35 partes de estireno, a los que se adicionan
0,01 partes de hidroquinona, 0,1 partes de parafina (intervalo
de reblandecimiento, 50 a 52°C) y 0,02 partes de cobalto
en forma de octoato, se aplican, después de agregar 2 partes
de peróxido de ciclohexanona,

- a) sin añadirle otro aditivo
- b) mezclándola con 0,5 partes de N-acetoacetilpiperidina para comparar (mejor aditivo según la memoria de patente alemana 1 195 491)
- c) 0,5 partes de N-acetoacetilpirrolidona

con una máquina recubridora de película (anchura de la abertura: 400 μ m) sobre unas placas de vidrio.

En la tabla figuran los tiempos de gelificación y secado de las películas de barniz. El tiempo de secado se mide con los aparatos espolvoreadores de arena comúnmente empleados en la industria de barniz y se determina como el intervalo durante el cual se combina la arena espolvoreada con el aglutinante de película.

adición	tiempo de gelificación (min/s)	tiempo de secado (min/s)
a) sin adición	4/30	25/00
b) 0,5 % de N-acetoacetilpiperidina	3/00	14/00
c) 0,5 % de N-acetoacetilpirrolidina	2/00	6/30

Se aprecia que los tiempos de secado y de gelificación son considerablemente más cortos al emplear la N-acetoacetilpirrolidina reivindicada.

5

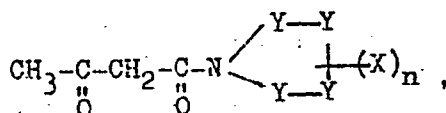
NOTA .-

10

15

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 Alemania, bajo el No. P 24 07 713.2 de fecha 18 de febrero 1974, acogéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales 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 ENDURECER MASAS DE MOLDEO, DE APLICACIÓN Y DE REVESTIMIENTO;** caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para endurecer masas de moldeo, de aplicación y de revestimiento, que contienen mezclas de poliésteres insaturados, como mínimo un compuesto monómero copolimerizable, olefinicamente insaturado, así como formadores de radicales orgánicos, caracterizado porque como acelerador se incorporan acetoacetamidas (amidas acetoacéticas) de fórmula:



en la que Y representa en cada caso un grupo $-\text{CH}_2$, estando uno de los grupos CH_2 eventualmente sustituido por O, S o NH, X significa halógeno, un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilarilo, un grupo alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo aroxilo con 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo aroxilo con 6 a 12 átomos de carbono, y n dignifica 0 ó un número entero de entre 1 y 4, como aceleradores en masas de moldeo y recubrimiento que contienen mezclas de poliésteres insaturados, como mínimo, un compuesto monómero, olefinicamente insaturado y copolimerizable, así como sustancias formadoras de radicales orgánicas, en

cantidades de un 0,01 a 5 por ciento en peso, referido a la mezcla de poliésteres insaturados y el compuesto monómero, olefinicamente insaturado y copolimerizable.

5 2.- PROCEDIMIENTO PARA ENDURECER MASAS DE MOLDEO, DE APLICACION Y DE REVESTIMIENTO , tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sólo cara.

Madrid, 19 ENE. 1976

BASE AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ AGUIRRE Y KODET
D. P. Firmado: L. Garcia Fernández

