

318549



318549

M E M O R I A D E S C R I P T I V A
de una Patente de Invención a nombre de:
FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
de nacionalidad alemana, domiciliada en
LEVERKUSEN (Alemania); por: " PROCEDI-
MIENTO PARA LA FABRICACION DE MASAS MOL-
DEABLES Y DE RECUBRIMIENTO ENDURECIBLES
FOTOQUÍMICAMENTE".



Como es sabido los compuestos no saturados pueden poli-
merizarse por vía fotoquímica. Las ventajas de semejante procedi-
miento en comparación con las que se tienen mediante la polimeri-
zación catalizada por adiciones son evidentes: tiene uno que ha-
5. bérseles con un sistema de un componente que, aparte de esto, de-
bido a la ausencia de adiciones, puede ser endurecido de ordina-
rio al estado de polimerizados perfectos, en particular práctica-
mente incoloros.

Las polimerizaciones fotoquímicas pueden acelerarse sen-
10. siblemente como de costumbre mediante sensibilizadores. Pero como



se desprende de muchas publicaciones, el efecto de los sensibilizadores se distingue por la especificidad de substrato. A esto se debe que se recomiende como sensibilizadores una cantidad extraordinaria de sustancia pertenecientes a las más diferentes clases de combinaciones.

5.

Como sensibilizadores para la polimerización fotoquímica de masas moldeables a base de poliésteres no saturados y compuestos monómeros polimerizables en ellas se han sugerido hasta ahora materias que pertenecen a tres grupos diferentes, o sea (1)

10.

ésteres de ácido O-*alquil*-xantogénico que en posición β están activados al estado del átomo S por un enlace doble, luego (2) benzoina con algunos derivados, además (3) determinados compuestos de halógeno. Sin embargo no ha logrado generalizarse ninguna sustancia perteneciente a los grupos mencionados ya que a su empleo se

15.

oponían notables deficiencias. Así los compuestos señalados en (1) siempre que tengan suficiente actividad, son muy difícilmente accesibles. Las materias mencionadas en segundo lugar pueden obtenerse desde luego con más facilidad, pero disminuyen hasta tal punto la "estabilidad en oscuridad" de las masas moldeables de poliéster,

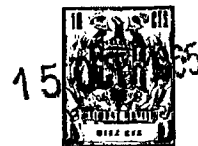
20.

que no se puede hablar ya de sistemas estables de un componente. Además originan descoloramientos más o menos intensos de los productos endurecidos, Por el mismo motivo, o sea debido a descoloramientos de las piezas moldeadas endurecidas, tampoco han conseguido dar un resultado satisfactorio los compuestos mencionados en

25.

(3). Aparte de esto son por lo regular mucho menos eficaces que las sustancias citadas anteriormente.

El presente invento tiene ahora por objeto las masas moldeables y de revestimiento endurecibles fotoquímicamente a



base de poliésteres no saturados y de compuestos monómeros polimerizables en ellas, las cuales se caracterizan por un contenido en compuestos de la fórmula $Ar_1-S-S-Ar_2$ en la que Ar_1 y Ar_2 significan restos aromáticos.

5. Estas masas se distinguen por el hecho de que en exposición UV endurecen en forma de recubrimientos o piezas moldeadas prácticamente incoloros. Debe destacarse al respecto la reactividad extraordinariamente alta de las masas sugeridas por el invento la cual, en presencia de capas delgadas, permite lograr siempre un
10. endurecimiento rápido. Otra ventaja de los productos sugeridos por el invento es que conservados en un lugar oscuro tienen una estabilidad prácticamente ilimitada y por esta razón pueden emplearse como sistemas estables de un componente.

- Según la memoria de patente US 2.460.105. los disulfuros
15. son desde luego generalmente eficaces como sensibilizadores en la polimerización UV de algunos compuestos monómeros no saturados, de tal modo que los monómeros conteniendo disulfuro se transforman en polímeros por exposición de muchas horas bajo nitrógeno, eventualmente a temperatura muy alta, y en parte en una medida muy variable
20. que depende de la naturaleza del monómero. Los resultados que se dan a conocer en aquella válidos únicamente para determinados monómeros, tales como éster vinílico, haluros vinílicos, cetonas vinílicas, éteres vinílicos, cianuros vinílicos, ésteres de ácido (met)-acrílico, halogenuros de vinilideno y estirolo, no dejan re-
25. conocer sin embargo las ventajas extraordinarias de los disulfuros aromáticos en su empleo en masas moldeables de poliéster no saturadas.



- Por poliésteres no saturados en el sentido del invento hay que entender, como de costumbre, productos de la policondensación a base de ácidos dicarboxílicos α, β -no saturados tales como ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mesacónico, y
5. ácido citracónico, con polioles tales como etilenglicol, dietilenglicol, propandiol, butandiol, hexandiol, trimetilolpropano y pentaeritrita. Una parte de los ácidos no saturados puede ser sustituida por ácidos saturados, por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido tetracloroftálico, ácido hexa
10. cloroendometilentetrahidroftálico y ácido trimelítico. Son posibles más modificaciones por incorporación de alcoholes monovalentes, tales como butanol, butilglicol alcohol tetrahidrofurfurílico, así como por incorporación de ácidos monobásicos, tales como ácido benzoico, ácido oléico, ácido graso linoleico y ácido graso
15. ricinénico. Según la idea del invento pueden utilizarse también las denominadas masas moldeables de secado al aire, que además de los restos de ácidos dicarboxílicos α, β -no saturados contienen todavía restos de éter β, γ -no saturados, sea como constituyente de los poliésteres, más o menos conforme a la memoria impresa 1.024.654,
20. o como constituyente de otros componentes de mezcla, más o menos conforme a la patente 1.067.210 y la memoria impresa 1.081.222.

- Por compuestos monómeros polimerizables hay que entender los compuestos polimerizables no saturados corrientes en la técnica de poliésteres con grupos vinílicos eventualmente sustituidos
25. en posición α o alílicos sustituidos en posición β , por ejemplo estírol, toluol, de vinilo, benzol divinílico, acetato de vinilo, ácido acrílico y sus ésteres, acrilnitrilo, ácido metacrílico y sus



correspondientes derivados así como ésteres alílicos, tales como acetato de alilo, acrilato de alilo, éster dialílico del ácido ftálico, trialilfosfato y trialilcianurato.

Como ejemplo de los disulfuros a utilizar según la idea

5. del invento se citan los siguientes: disulfuro de difenilo, 4,4'-dimetil-difenil-disulfuro, 2,2', 5,5'-tetrametil-difenildisulfuro, 2,2', 4,4'-tetrametil-difenildisulfuro, 3,3', 4,4'-tetrametil-difenildisulfuro, 4,4'-di-butil-difenildisulfuro terc., 2,2', 6,6'-tetrametil-4,4'-di-butil-difenildisulfuro terc., 4,4'-dicloro-difenildisulfuro, 2,2', 4,4', 5,5'-hexacloro-difenildisulfuro, 4,4'-dimetoxi-difenildisulfuro, α, α' -dinaftildisulfuro y β, β' -dinaftildisulfuro.

Para aumentar la estabilidad a la conservación las masas moldeables pueden ser mezcladas con inhibidores conocidos tales

15. como, por ejemplo, p-benzoquinona, 2,5-di-butilquinona terc., hidroquinona, butilpirocatequina terc., 3-metilpirocatequina y 4-etilpirocatequina, luego compuestos de cobre, por ejemplo naftenato de cobre.

Las masas moldeables y de recubrimiento modificadas según el invento contienen los disulfuros de preferencia en cantidades de

20. aproximadamente 0,1 a 5 %. Los disulfuros pueden emplearse solos o combinados, en caso dado también mezclados con catalizadores de otra clase, por ejemplo peróxidos, en este último caso con el fin de asegurar una buena capacidad de almacenamiento deben elegirse los peróxidos más estables, por ejemplo butilperbenzoato terc. dicumilperóxido, cumilbutilperóxido, benzoilperóxido y lauroilperóxido. En
25. caso dado son ventajosas combinaciones de disulfuros con peróxidos, principalmente porque debido al calor producido en la exposición UV,



estos últimos son inducidos asimismo a la catálisis de polimerización. Caso de emplear conjuntamente los peróxidos pueden utilizarse también los acelerantes corrientes, por ejemplo compuestos de cobalto o de vanadio; se obtiene de esta manera una ganancia adicional de reactividad, pero por otra parte hay que soportar ciertas pérdidas en la estabilidad de las masas y en el color de los productos endurecidos.

5. Las masas sugeridas por el invento pueden emplearse para la fabricación de recubrimientos y de piezas moldeadas. Si se confeccionan recubrimientos de masas moldeables de poliéster modificadas según el invento con propiedades de secado al aire, como catalizadores de secado al aire se emplean ventajosamente compuestos solubles de vanadio, sobre todo sales de vanadio de ácidos fosfóricos parcialmente esterificados, luego compuestos semejantes al quelato, por ejemplo vanadil-acetilacetato, o bien sales orgánicas tales como naftenato de vanadio, eventualmente en mezcla con ácidos del fósforo o con derivados que formen estos ácidos.
10. 15.

- La modificación sugerida por el invento se pone de manifiesto de modo particularmente favorable en materias primas de barniz-poliéster, en las que se descarta la acción inhibitoria de la polimerización del oxígeno del aire utilizando simultáneamente ceras o sustancias semejantes a la cera. Un nuevo método de transformación de estas masas, adaptado para trabajar en cintas continuas, requiere una polimerización lo más rápida posible al estado de recubrimientos duros. El proceso de polimerización puede favorecerse sistemáticamente por aportación de calor; pero como por otra parte con el calentamiento se impide que se forme la película de cera necesaria para establecer el cierre hermético, sólo
20. 25.



- se puede producir un aceleramiento adicional térmico una vez que se ha fundido la citada película de cera. El tiempo que transcurre desde el comienzo del endurecimiento hasta que flota la cera es, no obstante, tan largo en los tradicionales sistemas de polimerización basados en peróxidos y acelerantes, que prácticamente apenas es posible una transformación en cinta continua de las masas que contienen cera. Los productos sugeridos por el invento se caracterizan porque con la exposición UV forman una película de cera en un tiempo mucho más corto, no igualado ni siquiera aproximadamente con las conocidas medidas aplicadas hasta ahora, y de esta manera facilitan una rápida transformación en cinta continua.
- 5.
- 10.

- En la fabricación de piezas moldeadas a base de masas modificadas sugeridas por el invento es, por otra parte, muy ventajoso el hecho de que por radiación debidamente dosificada, las masas pueden endurecerse sin ningún notable matiz térmico, obteniéndose así piezas moldeadas prácticamente libres de grietas. El endurecimiento puede interrumpirse en caso dado por oscurecimiento, y de esta manera terminarlo intercalando polimerizados previos. Estos prepolimerizados son estables conservados en la oscuridad; con ellos se descarta en parte la contracción por polimerización; además ofrecen unas posibilidades de transformación mucho más amplias que las masas moldeables sin prepolimerizar.
- 15.
- 20.

- Los rayos más eficaces en el sentido del invento tienen longitudes de onda entre unos 2500 Å y unos 4500 Å. Como fuentes de luz UV interesan, además de la luz solar, de preferencia lámparas de mercurio, de wolframio y de xenona.
- 25.

De los ejemplos expuestos a continuación se desprenden más pormenores.



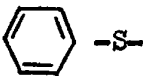
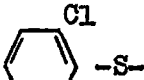
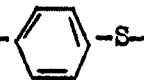
Ejemplo 1

Un poliéster no saturado, elaborado por condensación de 152 partes en peso de anhídrido maleico, 141 partes en peso de anhídrido ftálico y 195 partes en peso de propandiol-1,2, se mezcla con 0,045 partes en peso de hidroquinona y se disuelve en estírol en un 65 %. 100 partes en peso de la resina obtenida en forma de suministro se mezclan con 20 partes en peso de estírol, 4 partes en peso de una solución al 2,5% de parafina (punto fusión 60º) en estírol así como con los disulfuros indicados en el cuadro.

10. Las soluciones obtenidas de esta manera se llevan con un fijador de película (240/μ) a unas hojas de vidrio, se las deja hasta que emerja la parafina a 40 cm de distancia de una lámpara UV de mercurio (700 vatios), y a continuación otros 30 minutos a 16 cm de distancia.

15.

C U A D R O 1

	Adición, referido a la resina en estado de suministro.	Tiempo hasta la flotación de la parafina (min)
	2 % difenildisulfuro	2
	2 % Di-β-naftil-disulfuro	2
20.	2 % Cl-  -S-] ₂	2,5
	2 % Cl-  -S-] ₂	2,5
25.	2 % CH ₃ -  -S-] ₂	2



Las películas obtenidas tienen una dureza al rayado con lapiz de más de 6 H y son prácticamente incoloras.

Ejemplo 2

100 partes en peso de la forma de entrega de resina mencionada en el ejemplo 1 se mezclan con 40 partes en peso de estirolo 2 partes en peso de una solución de parafina al 10 % en toluol, 1 parte en peso de difenildisulfuro y, adicionalmente, con distintos peróxidos y sistemas acelerantes de peróxido (v. cuadro 2).

Unas capas de 240 μ de espesor de esta solución se aplican con un fijador sobre hojas de vidrio, y hasta que emerge la parafina se dejan a una distancia de 43 cm, luego todavía 15 minutos a una distancia de 16 cm debajo de una lámpara UV de mercurio de 700 vatios.

CUADRO 2

15.	Adiciones, referido a la resina en estado de suministro.		Tiempo hasta la flotación de la parafina (min)
	1) 4%	solución de butil-perbenzoato terc. al 50% en plastificante	2,5
20.	2) 4%	pasta de peróxido de benzoilo al 50 % en plastificante	4
	3) 4%	solución de butil-perbenzoato terc. 50% en plastificante	
25.	+ 1%	solución de Co-naftenato al 20% en toluol	2,5
	4) 2%	peróxido de dicumil (al 90 %)	
	+ 1%	solución de Co-naftenato (al 20% en toluol)	3,5

Las películas citadas en 1) y 2) son prácticamente incoloras, y en 3) y 4), de color rosa claro. Todas las películas tienen



una dureza al rayado con lápiz de más de 6 H.

Ejemplo 3:

10 g de la resina en estado de suministro mencionada en el ejemplo 1 se mezclan con 4 g de estírol y 0,28 g de disulfuro de difenilo. La solución existente en un tubo de ensayo gelifica a la luz del sol después de unos 20 minutos. Al cabo de unas 8 horas de permanecer a la luz del sol se obtiene un polimerizado en bloque incoloro, duro y exento de fisuras.

Conservada en la oscuridad (a temperatura ambiente), la solución que contiene disulfuro de difenilo se mantiene durante más de 5 meses.

Ejemplo 4:

Un poliéster no saturado obtenido por condensación de 1765 partes en peso de anhídrido maleico, 756 partes en peso de glicol, 405 partes en peso de 1,3-butandiol y 1540 partes en peso de trimetilolpropano-dialil-éter en presencia de 0,83 partes en peso de hidroquinona, se disuelve al 75 % en estírol. 100 g de la resina en forma de suministro obtenida se mezclan con 2 g de disulfuro de difenilo y 1 ml de una solución secante al vanadio ⁴⁾ (contenido V 1,1 %).

La solución tratada con secante se deja en forma de capa de 240 μ a 43 cm de distancia de una lámpara UV de mercurio de 700 W. La película está seca después de una radiación de 25 minutos.

25. ⁴⁾ El secante al vanadio se obtiene por disolución de $V(OH)_4$ recién precipitado en una mezcla de unas 32 partes en peso de monobutiléster de ácido fosfórico, unas 43 partes en peso de dibutilester de ácido fosfórico y unas 50 partes en peso de



toluol, y separando seguidamente el agua.

Ejemplo 5 :

- 100 g de la resina en estado de suministro descrita en el ejemplo 4 se mezclan con 1 g de disulfuro de difenilo, 1 ml de la solución secante antes mencionada y 4 g de una solución al 50 % de butilperbenzoato terc. (en plastificante).

La película aplicada e irradiada conforme al ejemplo 4 está ya seca al cabo de 15 minutos.

Ejemplo 6:

10. 100 partes en peso de la resina en estado de suministro mencionada en el ejemplo 1 se mezclan con 2 partes en peso de disulfuro de difenilo. La solución obtenida de esta manera se pone de tal modo entre 2 hojas de vidrio, que quede formada una chapa de resina de 3 mm de espesor cubierta por ambos lados por vidrio.
15. Los cuerpos de ensayo obtenidos son expuestos entonces por las dos caras, durante 7 minutos cada una, a la radiación de una lámpara UV de mercurio de 700 W (a 40 cm de distancia).
- Se obtiene un prepolimerizado flojo (dureza Shore 20 a 25).
20. Después del almacenamiento durante 7 días en la oscuridad, el prepolimerizado flojo invariable se vuelve a colocar entre placas de vidrio y se expone a la luz durante 1 hora por cada lado en las mismas condiciones que antes. Se obtiene un polimerizado duro e incoloro.



===== N O T A =====

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1.- Procedimiento para la fabricación de masas moldeables y de recubrimiento endurecibles fotoquímicamente a partir de poliésteres no saturados y de compuestos monómeros polimerizables en ellas, caracterizado porque a las masas se agregan como fotosensibilizadores, compuestos de la fórmula $Ar_1-S-S-Ar_2$, en la que Ar_1 y Ar_2 significan restos aromáticos.

5. 2.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE MASAS MOLDEABLES Y DE RECUBRIMIENTO ENDURECIBLES FOTOQUIMICAMENTE".

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

Madrid, 15 de Octubre de 1.965

Caro