



366028

15 ABR. 1959

PATENTE DE INVENCION

Le A 11 385-Sp.

| |
|----------------------|
| SECCION TECNICA |
| CLASIFICACION I.P.C. |
| CLASE C-08- |
| SUBCLASE F |

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MASAS MOLDEABLES Y
DE REVESTIMIENTO

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

La presente invención se refiere a masas moldeables y de revestimiento, endurecibles por irradiación ultravioleta, de mezclas estabilizadas en forma usual de poliésteres insaturados y compuestos monómeros copolimerizables conteniendo

5. fotosensibilizadores.



El efecto de los fotosensibilizadores es en su aplicación sobre sustancias polimerables extraordinariamente específico al sustrato, según se desprende de muchas publicaciones.

5. Como sensibilizadores para la polimerización fotoquímica de masas moldeables y de revestimiento de poliéster se emplearon hasta ahora sustancias pertenecientes a los siguientes grupos: (1) los O-alquilxantogenatos que en la posición β con relación al átomo de azufre están activados por un
10. doble enlace (US 2 716 633), (2) los disulfuros aromáticos (DAS 1 233 594), (3) determinados compuestos de halógeno (C.M.McCloskey, J.Bond, Ing. Eng.Chem.47,2125 (1955)) y (4) la benzoina, así como los derivados de la benzoina es decir, las benzoinas α -sustituídas (US 2 722 512) y el benzoinéter
15. de alcoholes primarios (FP 1 450 589).

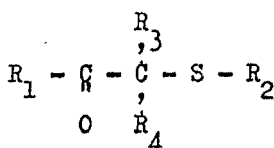
- Los compuestos pertenecientes a estos grupos poseen parcialmente grandes defectos que han hecho imposible, o por lo menos muy difícil, su empleo en la industria. Así resulta que los compuestos mencionados bajo (1) son de difícil acceso
20. y no satisfacen, así como tampoco las sustancias mencionadas bajo (2), con relación a su actividad, las exigencias impuestas. Los compuestos pertenecientes a los grupos (1) y (2) dan sin embargo polímeros incoloros que no tienden a decolorarse. Debido a la falta de reactividad y debido a las fuertes decoloraciones de las piezas moldeadas endurecidas no han podido
25. satisfacer, por otra parte, los compuestos mencionados bajo (3). También las sustancias mencionadas bajo (4) dan polímeros que tienden a un cierto amarilleamiento. Además las masas moldeadas correspondientemente modificadas no son estables al ser
30. almacenadas en la oscuridad, de manera que no es posible la



15 ABR. 1969

fabricación de masas de un solo componente estables.

El objeto de la invención son masas moldeables y de revestimiento endurecibles por radiación ultravioleta de mezclas estabilizadas en la forma usual de poliéster insaturado y compuestos monómeros copolimerizables con un contenido en fotosensibilizadores, que se caracterizan porque como compuestos fotosensibilizadores contienen compuestos de fórmula



10. donde o bien R_1 y R_2 significan, cada vez, un resto aromático y R_3 y R_4 significan restos alifáticos o aralifáticos y/o átomos de hidrógeno ó R_1 y R_3 significan cada vez un resto aromático y R_2 y R_4 significan restos alifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, pudiendo R_4 significar también un átomo de hidrógeno.

Ejemplos de tales estabilizadores son:

Los derivados 2-feniltio, 2-p-metilfeniltio, 2-p-etilfeniltio, 2-p-terc.butilfeniltio, 2-p-clorofeniltio, 2-p-metoxifeniltio, 2-o-metilfeniltio, 2-o-clorofeniltio, 2-m-metilfeniltio, así como 2-pentaclorofeniltio de la acetofenona, propiofenona, butirofenona e i-butiropfenona, así como los derivados 2-etiltio, 2-isopropiltio, 2-n-butiltio, 2-n-dodeciltio, 2-feniltio, 2-p-metilfeniltio, 2-p-etilfeniltio, 2-p-terc.butilfeniltio, 2-p-clorofeniltio, 2-p-metoxifeniltio, 2-o-metilfeniltio, 2-o-clorofeniltio, 2-m-metilfeniltio y 2-pentaclorofeniltio de la 2-fenil-acetofenona, 2,2-difenil-acetofenona, 2-fenil-propiofenona, 2-fenil-butiropfenona y 2-naftil-acetonaftona.

Estos compuestos se pueden obtener por reacción de α -halogeno-cetonas, tales como la 2-cloro-acetofenona y 2-cloro-2-fenil-acetofenona, en forma en sí conocida, con las sales só-



15 ABR 1969

dicas de los mercaptanos o tiofenoles correspondientes (véase por ejemplo, B.Schönberg et al. J.Amer.Chem. Soc. 78, 1224 (1956)).

5. Estos fotosensibilizadores les dan a las masas moldeables y de revestimiento, en las cuales se encuentran disueltos, una reactividad extraordinariamente alta. Se diferencian así de las sustancias sensibilizadoras sulfatadas hasta ahora conocidas. En especial dan un rápido endurecimiento también bajo la radiación ultravioleta de lámparas de sustancia luminosa pobres en energía con una emisión superior a 300 m μ .

10. Los nuevos fotosensibilizadores se destacan ahora porque ni durante la polimerización ni en el ulterior almacenamiento de los polímeros, bajo la influencia de la luz, dan lugar a decoloraciones.

15. Además poseen una serie de las masas moldeables y de revestimiento según la presente invención, a temperatura ambiente, una excelente estabilidad de almacenamiento en la oscuridad. Así, por ejemplo, una solución estirénica de un poliéster insaturado conteniendo un 2% en peso de 2-feniltio-propiofenona, 2-p-metilfeniltio-i-butirofenona, 2-pentaclorofeniltio-propiofenona, 2-pentaclorofeniltio-2-fenil-acetofenona o 2-pentaclorofeniltio-2-naftil-acetofenona se puede almacenar a temperatura ambiente prácticamente ilimitadamente y es excelentemente adecuado, por ejemplo, como sistema mono-componente estable.

20. Las masas moldeables y de revestimiento contienen los fotosensibilizadores descritos convenientemente en cantidades de aproximadamente un 0,1 hasta un 5% en peso, preferentemente de un 0,5 hasta un 2,5% en peso, y esto o bien solos o en mezcla entre sí.

30.

15 ABR. 1969

5. Como fuente de rayos para la realización de la polimerización se pueden emplear la luz solar natural o irradiaciones artificiales cuya emisión se encuentre entre la zona de 250 - 500 m μ , preferentemente 300 a 400 m μ . Ventajosamente se emplean lámparas de vapor de mercurio, de xenon y de tungsteno, especialmente lámparas especiales de sustancia luminosa con emisores por encima de los 300 m μ .

10. En la tabla 1 a continuación se han comparado los tiempos de expulsión de la parafina de las soluciones de un poliéster insaturado fotopolimerizable típico de ácido maleico, ácido ftálico y propilenglicol-1,2 en estireno tal y como se obtienen al emplear, por una parte, los fotosensibilizadores conocidos y, por otra parte, los fotosensibilizadores según la presente invención. Los sensibilizadores se han agregado cada vez en cantidades de 1 mMol de la mezcla de 10 g de una forma de suministro que contiene 65% en peso de sustancia sólida, 2 g de estireno y 0,1 g de una solución al 10% en peso de parafina (P.f. 52-53°C) en tolueno. Las capas de 500 μ

15. de grosor se exponen a la irradiación de una lámpara de sustancia luminosa (Lámpara Osram-L para fines copiadore, 40 Watic, longitud 97 cm) a una distancia de 5 cm.

20.



Tabla 1

Tiempos necesarios para expulsión de la parafina en minutos de una resina de poliéster típica, que se ha mezclado con un mMol de distintos fotosensibilizadores por 10 g de forma de suministro, 2 g de estireno y 0,1 cc de solución de parafina.

| Fotosensibilizador | Inclusión (1 mMol en mg) | Tiempo de expulsión de la parafina, después de minutos | |
|--|--------------------------------|--|---------------------------|
| 4,4'-dimetil-difenilsulfuro | 246 | 2,3 | } Ensayos comparativos |
| Bis-(isopropiloxi-tioformil)- disulfuro | 270 | 3,0 | |
| Benzoina | 212 | 3,2 | |
| Benzoinetiléter | 240 | 0,8 | |
| 2-feniltio-acetofenona | 228 | 1,3 | |
| 2-n-butiltio-2-fenil-acetofenona | 284 | 1,5 | |
| 2-feniltio-2-fenil-acetofenona | 304 | 0,8 | |
| 2-(4-metilfeniltio)-2-fenil- acetofenona | 360 | 0,8 | |
| 2-(4-terc.butilfeniltio)-2- fenil-acetofenona | 318 | 0,9 | |



15 ABR. 1969

Después de irradiar durante 30 minutos se obtienen recubrimientos incoloros con excepción de aquellos que contienen benzoina y benzoinetiléter, que muestran ligeras descoloraciones amarillas.

5. Bajo los poliésteres insaturados se entienden los productos usuales de policondensación de ácidos dicarboxílicos α, β -insaturados, en caso dado en mezcla con ácidos dicarboxílicos saturados, con polioles.

10. Los compuestos monómeros, copolimerizables, son los compuestos insaturados cuyos enlaces dobles C-C están activados por átomos de halógeno, o por grupos carbonilo, cianuro, carboxilo, éster, amida, éter, arilo o por enlaces dobles o triples de carbono, preferentemente estireno, además, por ejemplo, α -metilestireno, viniltolueno, acrilato y metacrilato y las amidas correspondientes.

15. Para la preparación de masas moldeables y de revestimiento se pueden agregar los aditivos usuales en la química de los poliésteres.

20. Las masas moldeables y de revestimiento están estabilizadas por la adición en cantidades conocidas de inhibidores usuales, por ejemplo, p-benzoquinona, hidroquinona, 3-metilpirocatequina o compuestos de cobre, por ejemplo, naftenato de cobre.

25. En caso dado se pueden emplear simultáneamente catalizadores de polimerización por ejemplo, peróxidos, en cantidades de 0,1 a 4% en peso. Peróxidos adecuados son, por ejemplo, el butilperbenzoato, dicumilperóxido, benzoilperóxido, lauroilperóxido, especialmente el metiletilcetonperóxido y el ciclohexanonperóxido. La adición de los peróxidos produce una
30. mejor adhesión de los revestimientos endurecidos sobre la base.



17 ABR 1969

En conexión con el empleo de los cetonperóxidos se pueden emplear, para acelerar el endurecimiento, compuestos de metal, tales como naftenato de cobalto, circonio y vanadio o quelatos de metal, por ejemplo, el acetilacetonato de cobalto y circonio. Al presentarse simultáneamente peróxidos y aceleradores de metal se reduce la estabilidad al almacenamiento de las masas. Por esta razón se recomienda trabajar según el método de activación del fondo en la que la masa de revestimiento se aplica sobre una capa peroxidada, aplicada previamente sobre la base.

Es especialmente ventajoso emplear los fotosensibilizadores, a utilizar según la presente invención, en aquellas masas de revestimiento a las que se ha agregado parafina o cera o sustancias cerosas que se expulsan al comenzar la polimerización y evitan el efecto inhibitor del oxígeno de la atmósfera.

Para proteger las bases sensibles a la luz, por ejemplo, maderas claras, se les puede agregar a las masas moldeables y de revestimiento reducidas cantidades de absorbentes de ultravioleta sin que se influencie esencialmente la reactividad.

Además pueden estar presentes durante la fotopolimerización las cantidades usuales de materiales soporte y de carga así como agentes tixotrópicos, por ejemplo, fibras de cristal, fibras sintéticas, ácido silícico y talco.

25. Ejemplo 1

Un poliéster insaturado, preparado 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 al 65% en peso en estireno. Cada vez 100 partes en peso de la



- forma de suministro como resina, obtenida, se mezclan con 20 partes en peso de estireno, 1 parte en peso de una solución al 10% en peso de parafina (P.f. 52-53°C) en tolueno así como distintos estabilizadores. La solución así obtenida se aplica
5. con aplicador de películas (500 μ) sobre placas de cristal y se expone a la irradiación de la lámpara de sustancia luminosa (Lámpara Osram-L, para fines de copias, 40 Watos, longitud 95 cm) a una distancia de 5 cm.

- Los tiempos de expulsión de la parafina y los tiempos
10. hasta alcanzarse la dureza de lápiz > 6H están indicados en la tabla 2



T a b l a 2

| Adición, referido a la forma de % en suministro como resina peso | P.f. °C | Tiempo necesario para la expulsión de la parafina, en minutos | Dureza de lápiz > 6H después de minutos |
|--|---------|---|---|
| 2 2-feniltio-acetofenona | 54 | 1,4 | 14 |
| 2 2-feniltio-2-fenil-acetofenona | 79-81 | 0,9 | 13 |
| 2 2-(4-metilfeniltio)-2-fenil-acetofenona | 93-95 | 0,9 | 14 |
| 2 2-(4-terc.butilfeniltio)-2-fenil-acetofenona | 133-135 | 0,9 | 12 |
| 2 2-(4-clorofeniltio)-2-fenil-acetofenona | 116-118 | 1,1 | 12 |
| 2 2-pentaclorofeniltio-2-fenil-acetofenona | 181-182 | 1,0 | 14 |
| 2 2-n-butiltio-2-fenil-acetofenona | 63 | 1,6 | 17 |
| 2 2-n-dodeciltio-2-fenil-acetofenona | 59-60 | 1,7 | 17 |
| 2 2-feniltio-propiofenona 20 (n _D ²⁰ 1,6131) | - | 1,0 | 11 |
| 2 2-pentaclorofeniltio-propiofenona | 171-172 | 0,8 | 8,5 |
| 2 2-p-metilfeniltio-butirofenona (n _D ²⁰ 1,5969) | - | 1,3 | 14 |
| 2 2-feniltio-2-p-metilfenil-p-metilacetofenona | 52 | 1,0 | 13 |
| 2 2-feniltio-2-fenil-p-cloroacetofenona | 70 | 1,0 | 11 |
| 2 2-feniltio-2-naftil-acetonaftona | 115-118 | 1,5 | 17 |
| 2 2-pentaclorofeniltio-2-naftilacetonaftona | 180-184 | 1,2 | 14 |



Ejemplo 2

15 ABR. 1969

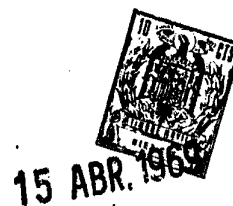
- 100 partes de la forma de suministro como resina descrita en el ejemplo 1, 20 partes de estireno y 1 parte en peso de una solución al 10% en peso de parafina (P.f. 52-53°C)
5. en tolueno se mezclan con distintos sensibilizadores, compuestos metalizados y absorbentes ultravioleta. Capas de 500 μ de grosor de estas soluciones se aplican con aplicador de película sobre placas de cristal y se exponen a distancia de 5 cm a la radiación de la lámpara de sustancia luminosa descrita.
10. Los tiempos de expulsión de la parafina y los tiempos hasta alcanzarse la dureza de lápiz > 6H se indican en la tabla 3.



15 ABR. 1961

T a b l a 3

| Aditivos, referidos a la forma de suministro como resina % en peso | | Tiempo necesario para la expulsión de la parafina, en minutos | Dureza de lápiz > 6H después de minutos |
|---|--|---|---|
| 1) | 2 2-feniltio-acetofenona 4 ciclohexanonperóxido (al 50 % en plastificante) | 1,4 | 19 |
| 2) | 2 2-feniltio-2-fenil-acetofenona 4 metiletilcetonperóxido (al 40 % en plastificante) | 1,1 | 20 |
| 3) | 2 2-feniltio-2-fenilacetofenona 2 Solución de naftenato de cobalto (al 20 % en tolueno) | 1,2 | 17 |
| 4) | 2 2-feniltio-2-fenil-acetofenona 2 Solución de naftenato de cobalto (al 20 % en tolueno) 4 Metiletilcetonperóxido (al 40 % en plastificante) | 3,3 | 32 |
| 5) | 2 2-feniltio-2-fenil-acetofenona 4 metiletilcetonperóxido (al 40 % en plastificante) 0,25 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona | 2,3 | 31 |
| 6) | 2 2-n-butiltio-2-fenil-acetofenona 4 metiletilcetonperóxido (al 40 % en plastificante) | 2,1 | 32 |
| 7) | 2 2-(2-metilfeniltio)-2-fenil-acetofenona 0,05 α -ciano- β -(4-metoxifenil)-metacrilato de butilo | 3,0 | 29 |
| 8) | 2 2-(4-clorofeniltio)2-fenil-acetofenona 2 Solución de naftenato de cobalto (al 20 % en tolueno) 2 Metiletilcetonperóxido (al 40 % en plastificante) 2 Cumolhidroperóxido (al 70 %) | 4,0 | 31 |



Ejemplo 3

Se aplica sobre madera un fondo activo, compuesto de 50 g de solución de nitrocelulosa (20% en peso de acetato de etilo), 18 g de acetato de butilo, 20 g de metiletilceton-peróxido (al 40% en peso en plastificante) y acetato de etilo con el que se completó a 100 cc en un grosor de capa de 100 μ . Después de evaporar el disolvente se aplica en un grosor de capa de 500 μ una mezola de resina de poliéster compuesta de 100 partes en peso de forma de suministro como resina, tal y como está descrita en el ejemplo 1, 20 partes en peso de estireno, 1 parte en peso de solución al 10% en peso de parafina (P.f. 52-53°C) en tolueno, 2 partes en peso de 2-pentacloro-feniltio-2-fenilacetofenona así como solución de naftenato de cobalto y un absorbente de ultravioleta como

5. 10. 15. 20.

ulterior aditivo y después de ventilar durante 3 minutos se irradia con la lámpara de sustancia luminosa descrita a una distancia de 5 cm. La descripción de los aditivos y los resultados de la polimerización están contenidos en la tabla 4.

T a b l a 4

| | Aditivos, referidos a la forma de suministro como resina % en peso | Tiempo necesario para la expulsión de la parafina, en minutos | Dureza de lápiz >6H después de minutos |
|-----|---|---|--|
| 25. | Sin aditivo | 1,6 | 18 |
| | 2 solución de naftenato de cobalto (al 20 % en tolueno) | 2,0 | 22 |
| | 2 solución de naftenato de cobalto (al 20 % en tolueno) | } | } |
| 30. | 0,1 α -ciano- β -(4-metoxifenil)-metacrilato de butilo | | |



Ejemplo 4

Un poliéster insaturado, obtenido por condensación de 1765 partes en peso de anhídrido maleico, 756 partes en peso de etilenglicol, 405 partes en peso de butanodiol-1,3 y 1540 partes en peso de trimetilolpropano-dialiléter en presencia de 0,83 partes en peso de hidroquinona, se disuelve al 70% en peso en estireno, 100 partes en peso de la forma de suministro obtenida y 1 parte en peso de solución de naftenato de cobalto (al 20% en tolueno) se mezcla con distintos estabilizadores. La solución se irradia como capa de 500 μ de grosor sobre cristal a una distancia de 5 cm por la lámpara de sustancia luminosa arriba descrita hasta que haya gelificado la película. Después se irradia el pre-polímero bajo la radiación de un mechero de alta presión de mercurio (Philips HPK 125 W/L) a una distancia de 10 cm hasta que la superficie de la capa esté libre de pegajosidad. La dureza de lápiz asociende entonces a > 6H.

Los tiempos para la gelificación bajo la lámpara de sustancia luminosa y hasta el endurecimiento total figuran en la tabla 5.

T a b l a 5

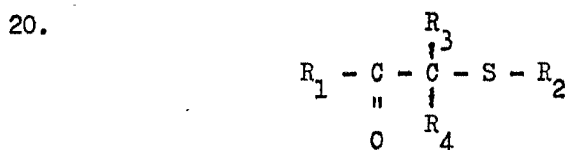
| Aditivo, referido a la forma de suministro como resina % en peso | Gelificación bajo la lámpara de sustancia luminosa, después de minutos | Endurecimiento total bajo el mechero de alta presión de mercurio, después de minutos, Dureza de lápiz > 6H |
|--|--|--|
| 2 2-(p-metilfeniltio)-2,2-dimetilacetofenona | 1,3 | 13 |
| 2 2-n-butiltio-2-fenilacetofenona | 1,2 | 11 |
| 2 2-feniltio-2-fenilacetofenona | 0,8 | 12 |



NOTA

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 nº P 17 69 168.8 de fecha 16 de abril de 1.968, acogiéndose 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 PREPARACION DE MASAS MOLDEABLES Y DE REVESTIMIENTO, caracterizándose por lo siguiente:

15. 1ª.- Procedimiento para la preparación de masas moldeables y de revestimiento, endurecibles por radiación ultravioleta, caracterizado porque se forma una mezcla de poliésteres insaturados y compuestos monómeros, copolimerizables, con fotosensibilizadores, compuestos de fórmula



en la que R_1 y R_2 significan cada vez un resto aromático y R_3 y R_4 significan restos alifáticos o aralifáticos y/o átomos de hidrógeno, o bien R_1 y R_3 significan cada vez un resto aromático y R_2 y R_4 significan restos alifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, pudiendo R_4 significar también un átomo de hidrógeno.

30. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,

15 ABR. 1969

caracterizado porque se adicionan a la mezcla catalizadores de peróxido, aceleradores de metal, absorbentes de ultravioleta, materiales soporte y de carga y/o agentes tixotrópicos.

5. 3º.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se adiciona a la mezcla parafina o cera o sustancias cerosas.

10. 4º.- Procedimiento para la preparación de masas moldeables y de revestimiento, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 ABR. 1969

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ ACEBO Y MOLINA
Firmado: F. Hernández Ruiz