



PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: Le A 11 631-Sp.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para endurecer recubrimientos de mezclas de poliéster insaturado y compuestos monómeros copolimerizables mediante radiación ultravioleta.

=====

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

=====

Ya se conoce el endurecer los revestimientos de poliésteres insaturados y monómeros copolimerizables mediante radiación ultravioleta. El endurecimiento se acelera considerablemente sí, a las masas de revestimiento, se añaden fotosensibilizadores antes de la reac

5.

**POOR
QUALITY**



ción con los rayos ultravioletas. Como tales son conocidos, por ejemplo, los disulfuros aromáticos así como la benzoina y los derivados de la benzoina.

5. El endurecimiento ultravioleta realizado en presencia de fotosensibilizadores transcurre considerablemente más rápido que la catalizada convencionalmente con peróxidos y aceleradores y es, por lo tanto, de importancia con respecto a los modernos métodos de elaboración.

10. Sin embargo en este procedimiento se observa ocasionalmente que los revestimientos, especialmente al aplicar capas gruesas de laca sobre bases porosas oscuras, muestran unos agrisamientos que frecuentemente reducen tanto el valor de uso del lacado que un endurecimiento por ultravioletas en la forma descrita queda prácticamente excluido.

15. El agrisamiento se presenta debido a que la película de laca a endurecer absorbe los rayos ultravioletas preferentemente en las capas superiores y, por lo tanto, la polimerización en las capas de laca inferiores se realiza más lentamente que en la superficie. Además, los productos contenidos en las bases, por ejemplo, de la madera, pueden actuar en forma inhibidora en el desarrollo de la polimerización.

20. Se ha descubierto ahora que se obtienen revestimientos libres de agrisamiento si primariamente se aplica el sensibilizador y éste se recubre entonces con la mezcla de revestimiento de poliésteres insaturados y monómeros copolimerizables. Sorprendentemente, se obtiene trabajando de esta manera, junto con la concentración usual de fotosensibilizadores, que los tiempos de exudación de parafina se

25.
30.



5. retardan sólomente en forma inesencial y que las durezas de lapiz >6 H se alcanzan prácticamente después de los mismos tiempos de radiación como se necesitan igualmente para la fotopolimerización según el procedimiento de mezcla. Esto vale también al emplear lámparas de material luminoso pobres en energía, cuya radiación se encuentra en la región ultravioleta de larga longitud de onda.
10. El nuevo modo de trabajo es también muy ventajoso por otra razón: Es sabido que las mezclas de poliésteres insaturados y compuestos monómeros copolimerizables, conteniendo fotosensibilizadores, no son estables frecuentemente, incluso al almacenarlos en la oscuridad. Esto vale especialmente para el empleo de la benzoina y algunos de sus derivados como fotosensibilizadores. Mediante el procedimiento según la presente invención se evitan naturalmente todos los problemas que están implicados por una reducida estabilidad al almacenamiento.
15. El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para endurecer recubrimientos de mezclas de poliéster insaturado y compuestos monómeros copolimerizables por radiación ultravioleta empleando simultáneamente fotosensibilizadores, que se caracteriza porque priméramente se aplican los fotosensibilizadores, convenientemente en forma disuelta, y a continuación la mezcla de los poliésteres insaturados y los compuestos monómeros copolimerizables sobre el material a recubrir.
20. Como fotosensibilizadores entran en consideración para el procedimiento de la presente invención, entre otros, los disulfuros aromáticos (patente US. 3.450.612), las benzoinas, los éteres alquílicos de las benzoinas (patentes
- 25.
- 30.



francesas 1.450.589, 1.561.038), los éteres arílicos de las benzoinas, los tioéteres de las benzoinas y de las α -hidroxialquil-fenil-cetonas, de las benzoinas α -sustituidas (patente US. 2.722.512) y los éteres de las benzoinas α -sustituidas, el benzoinasililéter y los compuestos del ácido γ -hidroxi- γ -fenil- γ -benzoilbutírico.

El procedimiento según la presente invención es de especial importancia al emplear los éteres benzoínicos de alcoholes primarios, tal y como por ejemplo se describen en la patente francesa 1.450.589, ya que estos compuestos disminuyen considerablemente la estabilidad al almacenamiento de las masas de revestimiento.

Los fotosensibilizadores se pueden, por lo demás, emplear cada vez por sí solos ó en mezcla entre sí. Su concentración deberá encontrarse entre aproximadamente un 0,1 y aproximadamente un 5 % en peso, convenientemente entre un 0,5 y un 2,5 % en peso, referido a las mezclas de revestimiento.

Convenientemente, los fotosensibilizadores se emplean como soluciones en las mezclas conocidas de los aglutinantes de lacas usuales, por ejemplo, resinas naturales, resinas sintéticas y nitrocelulosa y disolventes adecuados, por ejemplo, en el sentido de la publicación de la solicitud de patente alemana 1.025.302, ó como soluciones en mezclas de poliésteres insaturados con disolventes orgánicos usuales según la patente francesa 1.450.935. Especialmente recomendables son las soluciones de fotosensibilizadores en poliésteres insaturados que, debido a su pequeño grado de condensación, son líquidos a temperaturas ambiente y, por lo tanto, se pueden elaborar con muy poco ó sin ningún di-



solvente.

- Las masas de revestimiento endurecibles se componen de los productos de policondensación usuales de ácidos dicarboxílicos α, β -insaturados - en caso dado combinados con ácidos dicarboxílicos saturados - con polioles, que están mezclados con monómeros copolimerizables, asimismo conocidos, preferentemente estireno. Estos contienen convenientemente los inhibidores usuales, tales como p-benzoquinona, 2,5-di-terc.-butilbenzoquinona, hidroquinona, terc.-butilpirocatequina, 3-metilpirocatequina y 4-etilpirocatequina ó compuestos de cobre, por ejemplo, naftenato de cobre, en cantidades conocidas. Además pueden contener parafina, cera ó materiales cereos que, al comenzar la polimerización, exudan y evitan una inhibición de la polimerización por el oxígeno del aire.

- Las masas de revestimiento pueden contener finalmente también los aditivos conocidos de la técnica de los poliésteres, por ejemplo, agentes de espesamiento y tixotrópicos, aceleradores metálicos (especialmente al emplearse simultáneamente peróxidos en la imprimación activa), agentes anti-decolorantes, peróxidos, además fotosensibilizadores de la clase empleada en la imprimación activa o de otra clase, así como absorbedores ultravioletas.

Ejemplo 1

- Sobre madera Macoré oscura, fuertemente porosa, se aplican distintas soluciones a razón de 60 g/m². Esta cantidad se compone de 50 g de una solución de aglutinante con 10 g de benzoinetiléter.

- Se emplearon las siguientes soluciones de aglutinante:



- Solución 1: 20 partes en peso de nitrocelulosa de viscosidad media
- 80 partes en peso de acetato de etilo y
- 70 partes en peso de acetato de butilo.
5. Solución 2: Mezcla de 100 partes en peso de un poliéster que se ha obtenido por condensación de 152 partes en peso de anhídrido maléico, 141 partes en peso de anhídrido ftálico y 195 partes en peso de propanodiol-1,2, y que se estabilizó con
10. 0,045 partes en peso de hidroquinona, y 80 partes en peso de acetato de butilo.
- Solución 3: Mezcla de 60 partes en peso de un poliéster que se obtuvo por condensación de 980 partes en peso de anhídrido maléico, 415 partes en peso de butilglicol y 760 partes en peso de propanodiol-1,2, 20 partes en peso de acetato de butilo y cada vez 10 partes en peso de acetato de etilo y acetato de metilglicol.
- 15.
20. Después de la aplicación se deja secar durante 30 minutos.
- Para el recubrimiento, se prepara una masa de revestimiento, cuyo poliéster insaturado se obtuvo por condensación de 152 partes en peso de anhídrido maléico, 141 partes en peso de anhídrido ftálico y 195 partes en peso de propanodiol-1,2. El poliéster obtenido se estabilizó con 0,045 partes en peso de hidroquinona y se disolvió en un 65 % en peso en estireno.
- 25.
30. De 100 partes en peso de esta masa de revestimiento, 20 partes en peso de estireno y 1 parte en peso de una solución al 10 % en peso de parafina (p.f. 52-53°C), se prepara



- ra una laca que se aplica cada vez a razón de 500 g/m^2 sobre las bases previamente tratadas - como arriba se ha indicado. Después de ventilar durante 4 minutos se gelifican previamente las películas a temperatura ambiente durante
5. 7 minutos bajo la radiación de una lámpara de material luminoso (Philips-lámpara de material luminoso TL-M 120 W/05 RD).

- La distancia del tubo luminoso asciende a 7 cm. Después se endurece bajo la radiación de un irradiador de alta presión de vapor de mercurio (Philips-HTQ-4) a una distancia de 15 cm durante 30 ó bien 60 segundos. Una tercera serie se endurece durante 20 minutos solamente bajo la lámpara de material luminoso descrita. En la tabla 1 se indican los resultados.
- 10.



T A B L A 1

Benzoinetiléter en	Condiciones de endurecimiento	Propiedades de la película	
		Agrisamiento	Dureza al péndulo
Solución 1:	7 min. 120 W 30 seg. HTQ	Sin engrese- cer	97 seg.
Solución 1:	7 min. 120 W 60 seg. HTQ	"	104 seg.
Solución 1:	20 min. 120 W	"	102 seg.
Solución 2:	7 min. 120 W 30 seg. HTQ	"	77 seg.
Solución 2:	7 min. 120 W 60 seg. HTQ	"	89 seg.
Solución 2:	20 min. 120 W	"	109 seg.
Solución 3:	7 min. 120 W 30 seg. HTQ	"	80 seg.
Solución 3:	7 min. 120 W 60 seg. HTQ	"	97 seg.
Solución 3:	20 min. 120 W	"	114 seg.

Ensayo comparativo

- El benzoinetiléter se disuelve al 2 % en peso en la masa de revestimiento endurecible antes descrita, se prepara en forma conocida una laca de la misma y ésta se aplica con 500 μ sobre madera de Macoré oscura, decapada, fuértemente porosa. A continuación se irradia durante 20 minutos con la lámpara de material luminoso indicada a una distancia de 7 cm. El revestimiento endurecido está fuértemente agrisado (dureza de péndulo 107 seg.).
10. La masa de revestimiento misma que contiene benzo-
inetiléter gelifica después de un breve almacenamiento (<24 h) en la oscuridad a 60°C.



Ejemplo 2

- Sobre madera de Macoré oscura, decapada, fuértemente porosa, se aplica una solución que se compone de 80 partes en peso de solución de nitrocelulosa de viscosidad media y 20 partes en peso de un fotosensibilizador. La solución de nitrocelulosa se compone de 20 partes en peso de nitrocelulosa, 80 partes en peso de acetato de etilo y 70 partes en peso de acetato de butilo. Las soluciones que contienen el sensibilizador se aplican cada vez a razón de 50 g/m² y se deja secar durante 30 minutos.
- 5.
- 10.

- Para el recubrimiento se prepara una masa de revestimiento cuyo poliéster insaturado se obtuvo por condensación de 152 partes en peso de anhídrido maléico, 141 partes en peso de anhídrido ftálico y 195 partes en peso de propanodiol-1,2. El poliéster se estabilizó con 0,045 partes en peso de hidroquinona y se disolvió al 65 % en peso en estireno.
- 15.

- De 100 partes en peso de esta solución, 20 partes en peso de estireno y 1 parte en peso de una solución al 10 % en peso de parafina (p.f. 52-53°C) se prepara una laca y ésta se aplica a razón de 500 g/m² sobre las bases previamente tratadas, como arriba se ha descrito.
- 20.

- Después de ventilar durante 4 minutos se efectúa la fotopolimerización bajo la radiación de una lámpara de material luminoso (Osram L 40 w/70-1 a una distancia de 5 cm.
- 25.

En la tabla 2 se indican los tiempos de iluminación necesarios al emplear los fotosensibilizadores mencionados hasta exudar la parafina y hasta la dureza de lapiz >6 H así como datos sobre el agrisamiento de los recubrimientos.

4 AGO



T A B L A 2

Fotoiniciador	Tiempos de exudación de la parafina después de minutos	Dureza de lapiz > 6 H después de minutos	Enjuiciamiento del agrisamiento
Cloruro desílico .	3,0	15,5	ligéramente agrisado
Benzoinmetiléter	1,6	6,0	sin agrisamiento
Benzoinetiléter	1,7	7,0	"
Benzoinisopropiléter	1,7	6,5	"

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, asi 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, con fecha 5 de agosto de 1968, bajo el número P 17 71 946.9, 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 endurecer recubrimientos de mezclas de poliéster insaturado y compuestos monómeros copolimerizables mediante radiación ultravioleta, caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento para endurecer recubrimientos de mezclas de poliéster insaturado y compuestos monómeros copolimerizables mediante radiación ultravioleta, empleando simultáneamente fotosensibilizadores, caracterizado porque



sobre el material a recubrir se aplican priméramente los fotosensibilizadores, convenientemente en forma disuelta, y a continuación la mezcla de poliésteres insaturados y compuestos monómeros copolimerizables.

5. 2ª.- Procedimiento para endurecer recubrimientos de mezclas de poliéster insaturado y compuestos monómeros copolimerizables mediante radiación ultravioleta, tal y como queda sustanciálmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

4 AGO. 1969

Madrid

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y NODER
Firma de A. GARCIA BRAVO