

PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA
CLASIFICACION P. C.
CLAS. 08
SUBCLAS. F

Le A 11 684-Sp

370372



*Memoria Descriptiva*

sobre:

Procedimiento para endurecer masas de moldeo y revestimiento con radiación electrónica.

.==.==.==.==.

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

.==.==.==.==.

La presente invención se refiere a masas moldeables y de revestimiento, endurecibles por radiación electrónica, de mezclas estabilizadas en la forma usual de poliésteres y monómeros copolimerizables  
5. conteniendo iniciadores. Después de que, desde hace 15

**POOR  
QUALITY**



años, se disponen de instalaciones de radiación electrónica adecuadas, ha alcanzado la polimerización de compuestos insaturados, así como también el endurecimiento de masas moldeables y de revestimiento de poliéster, por radiación electrónica, cada vez más importancia. Una exposición detallada de ésta técnica está descrita, por ejemplo en la publicación "On the Utilization of Irradiations Processing in Surface Coating and Related Applications" de la firma Radiations Dynamica Inc., Westbury Industrial Park, Westbury, L. J. New-York 11590.

Una ventaja especial del endurecimiento con condiciones electrónicas consiste, ante todo, en el reducido tiempo necesario para el endurecimiento, en comparación con métodos convencionales. Un inconveniente del procedimiento consiste en que se necesitan dosis de radiación muy elevadas. Dosis elevadas de radiación no sólo significan en sí una elevada carga económica sino que, además, pueden producir graves destrucciones en las bases a revestir. Existe por lo tanto un destacado interés en reducir la dosis de radiación necesaria para el endurecimiento.

Sorprendentemente se ha descubierto que, mediante la adición de determinados compuestos a las masas moldeables y de revestimiento, se puede reducir la dosis de radiación en la forma deseada.

El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para endurecer masas moldeables y de revestimiento de mezclas de poliésteres insaturados y compuestos monómeros copolimerizables mediante radiación electrónica, que se caracteriza porque se endurecen masas moldeables y de revestimiento en sí conocidas que, como iniciadores, contie-

nen fosfinas, arsinas y estibinas. Ejemplos de tales compuestos son: trifenilfosfina, tritolilfosfina, difenilfosfina, dibencilfosfina, dioctilfosfina, fenildimetilfosfina, dietilnaftilfosfina, tributilfosfina, trioctilfosfina, tris-(oxietil)-fosfina, metilen-bis-difenilfosfina, triciclopentilfosfina, trifenilarcina, tribencilarsina, trioctilarcina, trifenilestibina, tridifenilestibina, trinaftilestibina y tritoilestibina. Especialmente ventajosa es la trifenilfosfina.

10. Las masas moldeables y de revestimiento a base de poliésteres insaturados y compuestos monómeros copolimerizables que contienen fosfinas, arsinas y estibinas ya se han descrito en la patente alemana 1 151 932. El objeto de la invención de ella, es, sin embargo, un procedimiento para la

15. obtención de piezas moldeables o de revestimiento mediante endurecimiento - a temperatura ambiente - de masas moldeables ajustadas a "no-verdear", que contienen poliéster, compuestos de etileno monómero copolimerizable, peróxidos de cetona y sales de cobalto como aceleradores. De esto no se podría

20. deducir el efecto iniciador de las fosfinas, arsinas y estibinas al endurecer tales masas moldeables y de revestimiento con radiaciones electrónicas.

Por poliésteres insaturados, en el sentido de la invención, se han de entender, como es costumbre, los productos de policondensación de ácidos dicarboxílicos  $\alpha, \beta$ -insaturados, tales como el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacoico, el ácido mesaconico y el ácido citranonico, con polialcoholes tales como etilenglicol, dietilenglicol, propano-, butano-, hexanodiol, trimetilolpropano y pentaeritrita. Una parte de los ácidos carboxílicos insaturados

25.  
30.



- sè puede sustituir por ácidos carboxílicos polibásicos saturados, por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido tetracloroftálico, ácido hexacloroendometilentetrahidroftálico y ácido trimelico. Ul-
5. teriores modificaciones son posibles mediante incorporación de alcoholes monovalentes, tales como butanol y alcohol tetrahidrofurfurílico, así como por la incorporación de ácido básicos, tales como el ácido benzoico, ácido oleico, ácido graso de aceite de linaza y ácido graso de aceite de ricino.
10. Sean, además, mencionadas las mezclas de poliésteres insaturados son compuestos insaturados monómeros, que, además, de los restos de ácidos dicarboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados como componentes de los poliésteres contienen también restos de éter  $\beta$ ,  $\gamma$ -insaturados, bien sea asimismo como
15. componente de los poliésteres, por ejemplo, según la publicación de la solicitud de patente alemana 1 024 654, o bien como componentes de ulteriores componentes de mezcla, por ejemplo, según las publicaciones de solicitudes de patentes alemanas 1 067 210 y 1 081 222, que, además de su capacidad de copoli-
20. merización simultáneamente, secan al aire.
- Compuestos monómeros, insaturados adecuados, que se pueden copolimerizar con los poliésteres insaturados son, por ejemplo, los compuestos de vinilo, tales como el estireno, viniltolueno y divinilbenceno, además, los ésteres vinílicos,
25. tales como el acetato de vinilo, después los ácidos carboxílicos insaturados y sus derivados, tales como el ácido acrílico, el éster acrílico y el acrilonitrilo, además el ácido metacrílico y sus derivados correspondientes, el éster alílico, tal como el acetato de alilo, el acrilato de alilo, el
30. ftalato de dialilo, el fosfato trialílico y el cianurato tria-



lífico.

Para aumentar la estabilidad al almacenamiento pueden contener las masas moldeables inhibidores conocidos, por ejemplo, p-benzoquinona, 2,5-di-terc. butilquinona, hidroquinona, 5. terc. butilpirocatequina, 3-metilpirocatequina y 4-etil pirocatequina, además, compuestos del cobre, por ejemplo, naf- tenato de cobre.

En caso dado se pueden emplear simultáneamente catalizadores de polimerización, por ejemplo, peróxidos, en 10. cantidades de aproximadamente un 0,1 - 4% en peso. Peroxidos adecuados son, por ejemplo, terc. butilperbenzoato, peróxido dicumílico, peróxido benzoílico, peróxido lauroílico, peróxido metiletilestónico o peróxido ciclohexanoico. Junto con los peróxidos se pueden emplear, para acelerar el endureci- 15. miento, compuestos de metal, tales como nafatenato de cobalto, de circonio o de vanadio o quelatos de metal, tales como acetato de cobalto y de circonio. Siempre que el oxígeno del aire impida la polimerización se pueden agregar, en forma conocida, parafina o cera o materiales cerosos. Es- 20. tas sustancias exudan durante el endurecimiento y evitar la entrada del oxígeno inhibidor de la polimerización. Para la elaboración de éstos productos ha demostrado ser especialmente valiosos el procedimiento descrito en la solicitud de patente F 53 131 IVc/ 39b (Le A 10 917) que comprende 25. la radiación combinada de ultravioleta y electrones.

Para proteger las bases sensibles a la luz, por ejemplo, en maderas claras, se le pueden agregar a las masas moldeables y de revestimiento reducidas cantidades de los absorbedores de rayos ultravioleta usuales. Además, 30. pueden estar presentes metales vehículo y de carga usuales,



1969

- así como pigmentos y agentes de tixotropización, tales como fibras de cristal, fibras sintéticas, ácido silícico, dióxido de titanio y óxido de hierro, durante la polimerización química por rayos. A estas masas moldeables y de revestimiento se agregan los inhibidores mencionados, según
5. la presente invención, en cantidades de 0,1 - 5 % en peso, preferentemente 0,5 - 2,5 % en peso.

- Para el endurecimiento se radian las mencionadas masas moldeables y de revestimiento con electrones. La tensión aceleradora se deberá adaptar aquí al grosor de la capa. Puede encontrarse entre 100 y 3000 KV. En la mayoría de los casos se emplean tensiones de aceleración entre 200 y 600 KV.
- 10.

- En los ejemplos siguientes son las partes indicadas en peso.
- 15.

Ejemplo 1

- Un poliéster insaturado, preparado por condensación de 152 partes de anhídrido maleico, 141 partes de anhídrido ftálico y 195 partes de propanodiol-1,2, se mezcla con 0,045 partes de hidroquinona y se disuelve al 65 % en estireno. 100 partes de la masa de revestimiento obtenida se mezclan con 20 partes de estireno y 1,5 partes de una solución al 10% de parafina (p.f. 52-54°C). La solución obtenida se separa al preparado A se le agregan un 2% de trifenilfosfina, referido a la masa de revestimiento; el preparado B no recibe ningún aditivo.
- 20.
- 25.

- Los preparados se aplican ahora, en un grosor de capa de 500  $\mu$ , sobre madera de Macoré decapada, se ventila bien y la placa de madera recubierta se pasa dos veces por debajo del "scanner" de una instalación aceleradora de elec-
- 30.

9 AGO



5. tronos (500 KV, 12 EA, distancia 5 cm, velocidad de la cinta 12 cm/seg). La dosis de radiación asciende a aproximadamente 10 Mrad. Inmediatamente después de la radiación ha endurecido totalmente el recubrimiento según el preparado A, el del preparado B es aún una gelatina blanda desmenuzable.

Ejemplo 2

10. Un poliéster insaturado obtenido por condensación de 1765 partes de anhídrido maleico, 756 partes de glicol, 405 partes de 1,3-butandiol y 1540 partes de trimetilolpropodialiléter en presencia de 0,83 partes de hidroquinona se disuelve en un 75% en estireno. 100 partes de la masa de revestimiento así obtenida se mezclan con 20 partes de estireno y 1 parte de una solución de naftenato de cobalto (contenido en Co 2,2 %). La solución obtenida se reparte: el preparado A se mezcla con 2 % de trifenilfosfina, referido a la masa de revestimiento, el preparado B no se modifica.
- 15.

- Los preparados se aplican ahora, en una capa de 250  $\mu$ , sobre madera de Macoré decapada. Después de ventilar se pasan las placas de madera una vez por debajo del scanner del aparato mencionado en el ejemplo 1; la dosis asciende a aproximadamente 10 Mrad. Inmediatamente después de la radiación está el recubrimiento según A libre de pegajosidad y totalmente endurecido, la del preparado B está muy pegajosa y se ha formado solamente una gelatina desmenuzable.
- 20.

25. Ejemplo 3

- 100 partes de una masa de revestimiento según el ejemplo 1 se mezclan con 20 partes de estireno, 1,5 partes de una solución al 10% de parafina (p.f. 52 - 54°C), 1,5 partes de benzoinisopropiléter así como los aditivos según la presente invención señalados en la tabla. La soluciones
- 30.



asi obtenidas se aplican, en un grosor de capa de 500  $\mu$ , sobre placas de madera de Macoré decapadas. Después se gelifican previamente los revestimientos mediante radiación con una lámpara de material luminoso (superactínica, TL-AX 40 W/05, 12 cm de distancia, 90 segundos de duración) y después se pasan por debajo del scanner del aparato mencionado en el ejemplo 1. La dosis asciende a unos 10 Mrad. Los resultados se han resumido en la tabla a continuación.

10.	% de aditivo	Comprobación directamente después de la radiación	Comprobación después de 24 horas	Dureza de péndulo seg. después de 24 horas
	ningún aditivo		1) <sup>gelatina</sup> blanda, desmenuzable,	
	0,5 de trifenilfosfina		2) Duro a la uña	
15.	1,0 "	"	3) no totalmente duro a la uña	
	2,0 "	"	pero, sin embargo, mejor que sin aditivo	
	4,0 "	"		
	2,0 de triisopropilfosfina			
	2,0 de triciclohexilfosfina			
20.	2,0 de tributilfosfina			
	2,0 de trifenilarsina.			

NOTA

25. 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 con el número P 17 69 952.4 de 10

30. de Agosto de 1968, acogiéndose por lo tanto a los beneficios

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100  
9 AGO. 1969

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 veinte años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA ENDURECER MASAS DE MOLDEO Y REVESTI-

5. MIENTO CON RADIACION ELECTRONICA, caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para endurecer masas de moldeo y revestimiento con radiación electrónica, caracterizado porque comprende mezclar poliésteres insaturados, con compuestos

10. monómeros, copolimerizables por radiación electrónica, y con iniciadores elegidos del grupo compuesto por fosfina, arsinas y/o estibinas, y someter dichas mezclas a la acción de una fuente de radiación electrónica con una tensión de aceleración comprendida entre 100 y 3000 KV, y preferentemente comprendida

15. da entre 200 y 600 KV.

2.- Procedimiento para endurecer masas de moldeo y revestimiento con radiación electrónica, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

20.

Madrid,

9 AGO. 1969

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ARBO Y MODEI  
Firmador: GARCIA BRAVO