

CO8 F 11/02 CO8 K 5/56, 5/07, CO8 F 293/00



PATENTE DE INVENCION

375764

Le A 12 010-Sp.

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE CO8

SUBCLASE J

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA ESTABILIDAD AL  
ALMACENAMIENTO DE MASAS DE MOLDEO"

*Solicitante* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad  
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Ale-  
mania.

La presente invención se refiere a un pro-  
cedimiento para mejorar la estabilidad al almacena-  
miento de masas de moldeo, y de revestimiento endure-  
cibles por irradiación ultravioleta, que comprenden -  
5. mezclas de poliésteres insaturados y compuestos monó

375764

- 2 -



375764

meros copolimerizables, con un contenido de éteres de benzoina como agentes fotosensibilizadores.

- De las documentaciones publicadas de la Patente belga No. 714.605 es conocido que éteres de benzoina constituyen agentes fotosensibilizadores eficaces para el endurecimiento de masas de moldeo y de revestimiento consistentes en mezclas de poliésteres insaturados y compuestos monómeros copolimerizables y que tales masas con un contenido de éteres de benzoina de alcoholes primarios, sin embargo, poseen una resistencia tan solo muy baja al almacenamiento en la oscuridad, mientras que masas con un contenido de éteres de benzoina de alcoholes secundarios, a una reactividad prácticamente igual en la luz ultravioleta, poseen una resistencia al almacenamiento en la oscuridad absolutamente suficiente para la práctica.
5. benzoina constituyen agentes fotosensibilizadores eficaces para el endurecimiento de masas de moldeo y de revestimiento consistentes en mezclas de poliésteres insaturados y compuestos monómeros copolimerizables y que tales masas con un contenido de éteres de benzoina de alcoholes primarios, sin embargo, poseen una resistencia tan solo muy baja al almacenamiento en la oscuridad, mientras que masas con un contenido de éteres de benzoina de alcoholes secundarios, a una reactividad prácticamente igual en la luz ultravioleta, poseen una resistencia al almacenamiento en la oscuridad absolutamente suficiente para la práctica.
10. benzoina de alcoholes primarios, sin embargo, poseen una resistencia tan solo muy baja al almacenamiento en la oscuridad, mientras que masas con un contenido de éteres de benzoina de alcoholes secundarios, a una reactividad prácticamente igual en la luz ultravioleta, poseen una resistencia al almacenamiento en la oscuridad absolutamente suficiente para la práctica.
15. poseen una resistencia al almacenamiento en la oscuridad absolutamente suficiente para la práctica.

- De esas documentaciones, además, es conocido que las masas con un contenido de éteres de benzoina de alcoholes secundarios convenientemente contienen un inhibidor, bajo ciertas circunstancias también compuestos de cobre, en las cantidades usuales, debido a los cuales, sin embargo, llega a reducirse algo la reactividad de las masas en la luz ultravioleta.
20. un inhibidor, bajo ciertas circunstancias también compuestos de cobre, en las cantidades usuales, debido a los cuales, sin embargo, llega a reducirse algo la reactividad de las masas en la luz ultravioleta.

- Sorprendentemente ahora se ha encontrado que por adición de compuestos de cobre en las cantidades usuales a las masas de moldeo y de revestimiento consistentes en poliésteres insaturados y compuestos monómeros copolimerizables con un contenido de éteres de benzoina de alcoholes primarios llega a aumentarse muy considerablemente la estabilidad de tales masas de almace-
25. por adición de compuestos de cobre en las cantidades usuales a las masas de moldeo y de revestimiento consistentes en poliésteres insaturados y compuestos monómeros copolimerizables con un contenido de éteres de benzoina de alcoholes primarios llega a aumentarse muy considerablemente la estabilidad de tales masas de almace-
30. siderablemente la estabilidad de tales masas de almace-



375764

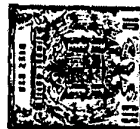
namiento en la oscuridad, siendo igual o hasta ligeramente aumentada la reactividad en la luz ultravioleta.

- Además, estas masas foto-polimerizables se distinguen ventajosamente de correspondientes masas con éteres de benzoina de alcoholes secundarios por el hecho de que en el endurecimiento, descartando la requerida irradiación ultravioleta, reaccionan en forma aumentada a la irradiación infrarroja. Esta irradiación infrarroja puede ser producida por lámparas de vapor de mercurio de alta presión que hasta ahora ya son utilizadas a menudo en la fotopolimerización de resinas de poliésteres insaturados, pero en forma particularmente ventajosa puede ser producida por radiadores especiales de rayos infrarrojos en combinación con lámparas de sustancias luminosas con irradiación superactiva.
- 5.
- 10.
- 15.

- Por ello, constituye el objeto de la invención un procedimiento para mejorar la estabilidad al almacenamiento de masas de moldeo y de revestimiento endurecibles por irradiación ultravioleta, que comprende agregar éteres de benzoina de alcoholes primarios a mezclas estabilizadas por adición de compuestos de cobre en las cantidades usuales, formadas por poliésteres insaturados y compuestos monómeros copolimerizables con un contenido de éteres de benzoina como agentes fotosensibilizadores.
- 20.
- 25.

El progreso técnico ya mencionado de tales masas llega a ser evidente de los siguientes ensayos de comparación:

30. Un poliéster insaturado preparado por policon



375764

densación de 152 partes en peso de anhídrido de ácido maléico, de 141 partes en peso de anhídrido de ácido ftálico y 195 partes en peso de propandiol-1,2 en presencia de 0,012 partes en peso de hidroquinona, fue -

5. disuelto en estireno al 65 % en peso (forma de entrega de la resina).

98,5 partes en peso de esta forma de entrega de resina fueron mezcladas cada vez con 1,5 partes de éter isopropílico de benzoina, por un lado, y de éter metílico o etílico de benzoina por otro lado, así como con dos distintos compuestos de cobre en diferentes cantidades (el compuesto de cobre I es el producto de adición de fosfito de tricloroetilo a cloruro de cobre monovalente (contenido de cobre 9,4 % en peso), -

10. el compuesto de cobre II es el naftenato de cobre - (contenido de cobre 10 % en peso)).

15.

De estas mezclas se determinó la respectiva resistencia al almacenamiento en la oscuridad a 20°C (comiento de la formación de gel).

20. Además, se determinó la respectiva reactividad en la luz ultravioleta como sigue:

Cada vez en 100 partes en peso de las mezclas fueron incorporadas bajo mezclamiento otras 15 partes - en peso de estireno y 1,5 partes en peso de una solución al 10 % de parafina (p.f. = 52-53°C) en tolueno, y de -

25. las mezclas así obtenidas, mediante un dispositivo extendedor de película, se produjo cada vez un revestimiento de un espesor de capa de 500  $\mu$  sobre una placa de vidrio de 9 mm de espesor.

30. Las placas de vidrio revestidas fueron entonces



375764



		sin	6	80
		I 0,0006	" "	70
		II 0,0006	" "	62
	éter isopropílico	I 0,0030	" "	76
5.		II 0,0030	" "	50
		sin	0,5	86
		I 0,0006	3 - 5	92
		II 0,0006	3 - 5	100
	éter metílico	I 0,0030	3 - 5	86
10.		II 0,0030	3 - 5	109
		sin	0,75	94
		I 0,0006	6	102
		II 0,0006	" "	94
	éter etílico	I 0,0030	" "	95
15.		II 0,0030	" "	94

20. Poliésteres insaturados en el sentido de la invención son todos los poliésteres insaturados con un contenido de restos de ácidos dicarboxílicos  $\alpha, \beta$ -insaturados y eventualmente otros ácidos carboxílicos, así como de alcoholes particularmente polivalentes.

25. Ejemplos de ácidos carboxílicos apropiados para la síntesis de las resinas de poliésteres, son los ácidos maléico, fumárico, itacónico, mesacónico, citracónico, succínico, glutárico, adípico, ftálico, tetracloroftálico, hexacloro-endometilen-tetrahidroftálico, trimelítico, benzóico, así como ácido graso de aceite de linaza y ácido graso de ricineno.

30. Alcoholes apropiados son, por ejemplo: etilenglicol, dietilenglicol, propandiol, butandiol y hexandiol, trimetilolpropano, pentaeritrita, butanol y alcohol



375764  
tetrahidrofurfurílico.

- También las llamadas masas de revestimiento de poliésteres secantes al aire que, además de los - restos de ácidos dicarboxílicos  $\alpha, \beta$ -insaturados, -
5. contienen todavía restos de éteres  $\beta, \alpha$ -insaturados, ya sea como componentes de los poliésteres, por ejemplo según la Patente alemana publicada No. 1.024.654, o sea como componentes de otros componentes de mezcla, por ejemplo según la Patente alemana No. 1.067.210 y
10. de la Patente alemana publicada No. 1.081.222, pueden ser utilizadas.

- Bajo compuestos monómeros copolimerizables, han de entenderse los compuestos copolimerizables in saturados usuales en la técnica de resinas de poliés
15. teres, con grupos vinilo eventualmente sustituidos en la posición  $\alpha$  o con grupos alilo sustituidos en la - posición  $\beta$ , por ejemplo: estireno, viniltolueno, di vinilbenceno, acetato de vinilo, ácido acrílico y sus
20. ésteres, acrilonitrilo, ácido metacrílico y sus correspondientes derivados, así como ésteres alílicos, tales como acetato de alilo, acrilato de alilo, éster dialílico de ácido ftálico, fosfato de trialilo y - ciamurato de trialilo.

- Eteres de benzoina de alcoholes primarios
25. apropiados son, por ejemplo los éteres metílico, - etílico y n-propílico de benzoina, además, los éteres etílicos de la 4,4'-diclorobenzoina, de la 4,4'-dimetilbenzoina y de la 4,4'-dimetoxibenzoina. Facilmente obtenibles y, por ello, preferibles son los éteres -
30. metílico y etílico de benzoina. De estos dos, para -

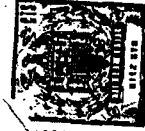
375764



las masas de revestimiento según el invento, gracias a sus propiedades, el éter etílico de benzoina comprobó ser el más ventajoso. Los éteres de benzoina pueden ser aplicados solos o en mezclas de uno con otro y, es decir, convenientemente en cantidades de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 5 % en peso.

10. Como compuestos de cobre entran en consideración los mencionados en las Patentes norteamericanas No. 3.028.360 y No. 3.360.589, por ejemplo nafte<sub>n</sub>ato de cobre, y particularmente el compuesto complejo de cobre utilizado en los ensayos arriba descritos y que se distingue por falta de colorido y por una mayor eficacia a temperaturas elevadas. Los compuestos de cobre son aplicados convenientemente en cantidades de hasta aproximadamente 50 ppm., preferiblemente de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 10 ppm. de cobre, calculadas sobre las masas de revestimiento de poliésteres. Las masas de revestimiento de poliésteres
15. contienen, además, como usualmente, quinonas o correspondientes compuestos dihidroxi, por ejemplo p-benzoquinona, 2,5-di-ter-butyl-benzoquinona, hidroquinona, ter-butylbrenzcatequina, 3-metilbrenzcatequina y 4-etilbrenzcatequina, en pequeña cantidad para la estabilización. Las masas de revestimiento de poliésteres según el invento, además, pueden contener agentes iniciadores de polimerización de otra índole, por ejemplo peróxidos, tales como perbenzoato de ter-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, particularmente peróxido de metiletilcetona
- 20.
- 25.
- 30.

375764



y peróxido de ciclohexanona, debiendo tenerse en cuenta, sin embargo, que la aplicación combinada de compuestos metálicos y de peróxidos afecta la resistencia al almacenamiento de las masas de revestimiento de poliésteres; por ello, se recomienda agregar los peróxidos recién brevemente antes de la elaboración o después del procedimiento de activación de la base.

Además, pueden ser mezcladas con pequeñas cantidades de sales metálicas solubles de otra índole, por ejemplo compuestos de cobalto, circonio y vanadio, con sustancias eficaces contra una descoloración de los revestimientos, por ejemplo ésteres ácidos del ácido fosfórico, con aditivos que ofrecen protección contra calor, combustión y amarilleo, tales como pequeñas cantidades de agentes absorbedores de rayos ultravioletas, con sustancias auxiliares reforzantes, por ejemplo fibras de vidrio y fibras textiles, con sustancias de relleno y agentes de tixotropía, por ejemplo ácido silícico y talco.

Las masas obtenidas según el invento pueden ser elaboradas en revestimientos de una manera particularmente rápida, si se les agregan cera o sustancias resinosas, a fin de excluir el efecto inhibitor del oxígeno del aire. En esto, sin embargo, ha de renunciarse al suministro de calor fuertemente acelerante, por ejemplo mediante irradiación infrarroja, hasta que se haya formado una piel de cera. Recien después, por una aplicación combinada de la irradiación ultravioleta y del calor, se puede lograr la dureza final

375764



dentro de breve tiempo.

NOTA

5. 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

10. Alemania, No. P 19 02 930.2 de 22 de enero de 1969, acogándose 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

15. años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA ESTABILIDAD AL ALMACENAMIENTO DE MASAS DE MOLDEO", caracterizándose por lo siguiente:

20. 1.- Procedimiento para mejorar la estabilidad al almacenamiento de masas de moldeo, y de revestimientos, endurecibles por irradiación ultravioleta, caracterizado porque comprende mezclar, con una composición a base de poliésteres insaturados y de compuestos monómeros o polimerizables, estabilizada con compuestos de cobre, éteres de benzoina de alcoholes -

25. primarios, en una proporción en peso de aproximadamente 1 a 5 % en peso.

30. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos éteres de benzoina de alcoholes primarios se eligen de entre los éteres metílico, etílico y n-propílico de benzoina, y de entre los

375764



ésteres etílicos de la 4,4'-diclorobenzoina, de la 4,4'- dimetilbenzoina y de la 4,4'- dimetoxibenzoina.

- 3.- Procedimiento para mejorar la estabilidad al almacenamiento de masas de moldeo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 5.

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

16 MAYO 1972

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ AGUILO Y ROBERT  
15101 Madrid - Calle de Génova, 15