

P.- 46.876

2200/2248

387901

387901



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C 08
SUBCLASE G

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de REICHHOLD-ALBERT-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Iversstrasse 57, Hamburgo, República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CUERPOS MOLDEADOS, IMPREGNACIONES, REVESTIMIENTOS Y SIMILARES"

(Clase Internacional C08g)

387901

-3 FEB



El invento concierne a preparados mejorados a base de resinas de poliésteres insaturados, que son copolimerizables por irradiación de ultravioletas.

En las DAS Alemanas 1.267.269, 1.694.149, 5 1.902.930 y en la memoria de patente austriaca 286.642 se han descrito masas de moldeo y de revestimiento a base de mezclas estabilizadas de manera usual de poliésteres insaturados y de compuestos monómeros susceptibles de ser polimerizados junto a la cadena, que con 10 tienen benzoinéteres y aceleradores metálicos o benzoinéteres de alcoholes secundarios y eventualmente de modo adicional un catalizador peroxidico y/o ésteres ácidos del ácido fosfórico y/o un acelerador metálico obenzoinéteres de alcoholes primarios y compuestos de 15 cobre, empleándose los compuestos de cobre que se citan en las memorias de patente USA 3.028.360 y 3.360.589 o benzoinarilóteres.

Estos sistemas conocidos pueden ser endurecidos tanto por la acción de radiación rica en energía, por ejemplo de lámparas de vapor de mercurio de 20 alta presión, como también por la acción de radiaciones menos ricas en energía, por ejemplo bajo la radiación super-actínica de lámparas luminiscentes, que poseen un revestimiento de material luminiscente, que 25 emite luz azul-violeta y radiaciones en el margen de

387901



Las ultravioletas de onda larga, por ejemplo en el margen de 3000 hasta 5800 Å.

5 Con la utilización de estos benzoinóte-
res en calidad de sensibilizadores es posible la foto-
polimerización de mezclas de poliésteros insaturados
con compuestos vinílicos insaturados, tales como esti-
reno, a la temperatura ambiente en un tiempo relativa-
mente corto.

10 Para ello es necesario un contenido de
benzoinóte-
res de aproximadamente 2% en peso, referido
a la mezcla, con el fin de lograr una reactividad su-
ficiente. No obstante, estas mezclas, después de la
irradiación bajo lámparas de alta presión de vapor de
mercurio muestran una coloración de amarillo intensa,
15 que no desaparece totalmente incluso después de haber
transcurrido varios días..

En la memoria de la Publicación Alemana
1.934.637 se indican ya preparados de poliésteros in-
saturados susceptibles de ser endurecidos por irradiación,
20 que contienen un poliéster insaturado con un ín-
dice de hidroxilo de 55 hasta 75, un monómero suscep-
tible de ser polimerizado junto a la cadena, una com-
binación de estabilizadores a base de 200 hasta 800
partes por millón de un fosfito de alcoholilo o un fos-
25 fito de arilo y 10 hasta 50 partes por millón de una

387901

-3 F



sal de cobre de ácidos orgánicos; para esto se utiliza
0,1 hasta 5% de benzoina o de una benzoina sustituida
en la posición alfa por un radical alcoholo C_1-C_8 , on
calidad de fotoiniciador. El endurecimiento tiene lu-
5 gar por irradiación con luz de longitud de onda 2.500
hasta 4.000 Å. Estos preparados de poliésteres muestran
una mejorada estabilidad en almacenamiento en la oscuri-
dad, pero no tienen ningún tiempo de endurecimiento
acortado en relación con preparados de poliéster compa-
10 rables estabilizados de otro modo, susceptibles de ser
fotopolimerizados.

La misión del presente invento es mejorar
preparados de poliésteres insaturados susceptibles de
ser endurecidos por irradiación con ultravioletas con-
15 juntamente en al menos cuatro sentidos en comparación
con el estado conocido de la técnica, a saber:

1) Mejorar muy esencialmente la estabili-
dad on almacenamiento en la oscuridad a la temperatura
ambiente y a temperaturas elevadas hasta de aproximada-
20 monto 60°C.

2) Elevar muy esencialmente la velocidad
de polimerización, de modo que se pueda acortar adecua-
damente el tiempo de irradiación con ultravioletas.

3) Disminuir la coloración de los prepa-
25 rados de poliésteres endurecidos reduciendo la concen-

387901

-3 FEB



tración de los sensibilizadores utilizados, junto con un tiempo de irradiación relativamente corto.

4) Cuando se utilizan las resinas de poli-
ésteres de secado al aire, que contienen una porción
5 de éteralcoholes beta, gamma-insaturados, lograr con el endurecimiento a la luz una superficie exenta de rugosidad.

Estas misiones se resuelven de manera sorprendente, haciendo que los benzoinómeros estén contenidos en determinadas combinaciones con compuestos
10 de fósforo trivalente en el preparado de poliésteres insaturados.

Objeto del invento son preparados susceptibles de ser endurecidos por irradiación con ultravioletas, tales como masas de moldeo, de impregnación y
15 de revestimiento a base de mezclas estabilizadas de manera usual de resinas de poliésteres insaturados, de compuestos monómeros susceptibles de ser polimerizados junto a la cadena, y de fotoiniciadores, los cuales con
20 tienen eventualmente de modo adicional iniciadores de la polimerización y/o aceleradores metálicos y/o parafinas o ceras o sustancias ceras, caracterizado porque en calidad de fotoiniciador está contenida una combinación global consistente en:

25 a) 0,1 hasta 4% en peso de benzoinóte-

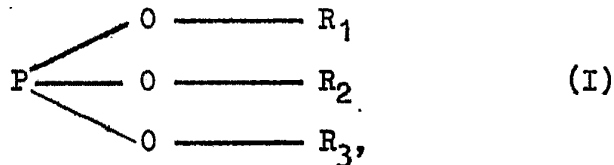
387901



res y

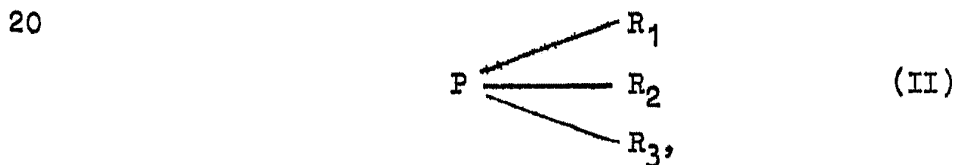
b) una subcombinación de al menos dos compuestos diferentes de fósforo trivalente, consistente en:

5 (b') 0,1 hasta 20% en peso de ésteres orgánicos de ácido fosforoso con la fórmula general



15 en que R₁, R₂ y R₃ pueden ser iguales o diferentes, y representan radicales alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, aralifáticos o heterocíclicos, - pero uno de los radicales R₁, R₂ o R₃ debe ser siempre un radical aromático -, y

(b'') 0,05 hasta 2% en peso de derivados orgánicos de la fosfina con la fórmula general



25 en que R₁, R₂ y R₃ pueden ser iguales o diferentes y representan radicales alifáticos, cicloalifáticos, aro-

387901



máticos, aralifáticos o heterocíclicos, - pero uno de los radicales R_1 , R_2 o R_3 debe ser siempre un radical aromático-.

5 Los porcentajes ponderales citados se refieren al peso global de resina de poliésteres insaturados y de monómeros susceptibles de ser polimerizados junto a la cadena.

10 Cuando se emplea la combinación global consistente en (a) y (b) ((b') y (b'')), aparece de modo sorprendente un efecto sinérgico, que da lugar a tiempos de polimerización extremadamente cortos en la irradiación con ultravioletas.

15 La reactividad extraordinariamente elevada de los preparados de acuerdo con el invento hace posible, en comparación con los preparados conocidos con tiempos de endurecimiento comparables, disminuir considerablemente el contenido de benzoinéters, o a elección con contenidos comparables de benzoinéters, acortar considerablemente los tiempos de endurecimiento.
20 to.

25 La elevada reactividad de los preparados de acuerdo con el invento hace posible un endurecimiento rápido de capas delgadas, especialmente también con la acción de radiación ultravioleta y visible de lámparas luminiscentes comparativamente pobres en energía



lón-tetrahidroftálico, ácido endometilén-tetrahidroftálico, ácido adípico y sobácico, así como ácido linoico y ácidos grasos de aceite de soja dimerizados o sus anhídridos.

5 En calidad de alcoholes polivalentes entran en consideración preferiblemente alcoholes divalentes, por ejemplo etilénglicol, propándiol-1,2, butándiol-1,3, butándiol-1,4, dietilénglicol, dipropilénglicol y sus homólogos superiores, neopentilglicol,
10 2,2,4-trimetilpentándiol-1,3, pentilglicol, bisfenolos oxialcohilados, bisfenol hidrogenado, dimetilolciclohexano. No obstante, pueden utilizarse conjuntamente también porciones de alcoholes trivalentes y de mayor valencia, tales como glicerina, trimetiloletano, tri-
15 motilolpropano así como pentaeritrita.

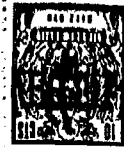
Las resinas de poliésteres insaturados constituídas a base de estas materias primas poseen, tal como es sabido, la desventaja de la formación de una superficie pegajosa con el endurecimiento en presencia de oxígeno del aire. Cuando se concede importancia a las propiedades de secado al aire de la resina de poliéster, se deben utilizar conjuntamente éteralcoholes beta,gamma-insaturados reemplazando a los alcoholes polivalentes, tal como se describe por ejemplo
20 en la DAS alemana 1.024.654 y en la patente USA
25

387901



2.852.487. A modo de ejemplo se pueden enumerar: los
monoaliléteres y monometaliléteres del etilénglicol,
del propándiol-1,2, del butándiol-1,3 y -1,4, de la
glicerina, del trimetilolpropano y del trimetiloleta-
5 no y de la pentaeritrita, así como dialiléteres y los
correspondientes metaliléteres de la glicerina y del
trimetiloletano, del trimetilolpropano y de la pentaer-
ritrita. En este caso se pueden utilizar de modo espe-
cial los éter alcoholes beta,gamma-insaturados que
10 contienen al menos dos grupos éter beta,gamma-insatura-
dos, tales como trimetilolpropan-dialiléter, trimeti-
loletandialil éter y pentaeritrita-trialiléter.

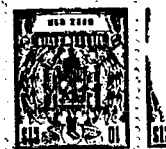
En calidad de compuestos vinílicos capa-
ces de copolimerización, que están contenidos sólo o
15 en mezcla en cantidades de 20 hasta 45% en peso, refe-
ridas a la mezcla de resina de poliésteros insaturados
y de monómeros susceptibles de ser polimerizados junto
a la cadena, (véase por ejemplo: Bulletin I P 8, Ju-
lio 1.961, Amoco Chemicals Corporation, con el onuncia
20 do "The Effect of Resin Ingredients on the Properties
of Isophthalic Unsaturated Polyesters", páginas 5 has-
ta 19) son apropiados por ejemplo: estireno, vinilto-
luono, para-ter-butyl-estireno, divinilbenzono, acota-
to de vinilo, propionato de vinilo, ésteros de ácido
25 acrílico, ésteros de ácido metacrílico, acrilato de



motilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-otilhexilo, metacrilato de metilo, dimotacrilato de etilóglícol y sus homólogos superiores, dimotacrilato de dietilóglícol, dimotacrilato de triotilóglícol. En calidad de compuestos alílicos se pueden utilizar a modo de ejemplo: ftalato de dialilo, malonato de dialilo, fumarato de dialilo, cianurato de trialilo. Las masas de revestimiento, de moldeo y de impregnación son estabilizadas por adición de inhibidores usuales, por ejemplo para-benzoquinona, 2,5-di-ter-butilbenzoquinona, hidroquinona, ter-butilpirocatequina, toluilhidroquinona, además compuestos de cobre tales como por ejemplo naftenato de cobre, en las cantidades conocidas, tal como se describe por ejemplo en el libro Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Interscience Publishers, Nueva York, 1.969, 2ª edición, volumen 20, páginas 822 hasta 825.

Ejemplos de los sensibilizadores (a) a utilizar en la combinación global (a) y (b) ((b') y (b'')) son los benzoinóteres de los siguientes alcoholes: metanol, etanol, propanol-1, propanol-2, butanol-2, pentanol-2, ciclohexanol, n-butanol, iso-butanol, 2-metil-1-pentanol, 2-metil-pentanol-3, octanol primario y secundario, 2-etilhexanol, n-nonanol, n-dodecanol, 6-dodecanol, alcohol laurílico, miristílico y

387901



-3 FEB 1971

estearílico, 2-cloro-1-propanol, 3-bromo-1-propanol,
2,2-dicloro-1-propanol, 1-cloro-2-propanol, alcohol
abietílico y alcohol tetrahydroabietílico. De los monoalcoholes combinados a modo de éter se prefirieron los
5 compuestos que poseen grupos hidroxilo alcohólicos primarios. Sin embargo, también se pueden utilizar los monoalcoholes con grupos hidroxilo alcohólicos secundarios y terciarios. Junto con los alcoholes saturados son también apropiados los alcoholes insaturados. En
10 particular, se pueden citar a modo de ejemplo: alcoholes beta,gamma-insaturados, tales como alcohol alílico, alcohol metalílico, alcohol etalílico, alcohol cloroalílico, alcohol crotilico, alcohol fenilalílico, metilvinilcarbinol, así como alcoholes grasos insaturados,
15 que se han obtenido por hidrogenación selectiva de ácidos grasos insaturados.

Ejemplos de los benzoinarilóteres (a) a utilizar en la combinación global (a) y (b) ((b') y (b'')), son los benzoinéteres del fenol, del 2-cresol,
20 del 3-cresol, del 4-cresol, del 3,4-dimetilfenol, del 2,6-dietilfenol, del 4-ter-butil-fenol, del 2-metoxifenol, del 4-metoxifenol, del 2-clorofenol, del 4-clorofenol, del 2,6-diclorofenol, del 2,4,6-triclorofenol, del naftol-(1), del naftol-(2), y del 2,2-bis-
25 -(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A).

387901



Los preparados de acuerdo con el invento contienen los benzoinétores (a) citados sólo o mezclados entre sí en cantidades de 0,1 hasta aproximadamente 4% en peso, preferiblemente de 0,1 hasta aproximadamente 5 1,5% en peso, en combinación con compuestos de fósforo trivalente (b), ((b') y (b'')).

En calidad de ésteres de ácido fosforoso (b'), que contienen al menos un radical aromático, entran en consideración por ejemplo fosfito de trifonilo, 10 fosfito de tri-para-toluido, fosfito de trisonilfenilo, fosfito de didecilfenilo.

En calidad de derivados orgánicos de la fosfina (b''), que contienen al menos un radical aromático, entran en consideración por ejemplo: 15 trifenilfosfina, tri-para-toluidil-fosfina, difenil-metil-fosfina, difenil-etil-fosfina, difenil-propil-fosfina, dimetil-fenil-fosfina, dietil-fenil-fosfina, dipropil-fenil-fosfina, divinil-fenil-fosfina, divinil-para-metoxifenil-fosfina, divinil-para-bromofenil-fosfina, divi- 20 nil-para-toluidil-fosfina, dialil-fenil-fosfina, dialil-para-metoxifenil-fosfina, dialil-para-bromofenil-fosfina, dialil-para-toluidil-fosfina.

Los ésteres de ácido fosforoso (b') están contenidos en cantidades de 0,1 hasta 20% en peso, 25 referidas al peso total de la resina de poliésteres in

387901



saturados y de monómeros susceptibles de ser polimerizados junto a la cadena, preferiblemente de 0,1 hasta 2% en peso, en la mezcla con los benzoinéteres (a) y las fosfinas (b'') que se han citado.

5 Las fosfinas (b'') citadas están contenidas en cantidades de 0,05 hasta 2% en peso, referidas al peso total de resina de poliésteres insaturados y de monómeros susceptibles de ser polimerizados junto a la cadena, en la mezcla con los benzoinéteres (a) y
10 los ésteres de ácidos fosforoso (b') que se han citado.

Las combinaciones globales más preferidas consisten en: Benzoinéteres de alcoholes primarios (a), ésteres de ácido fosforoso (b'), que sólo contienen radicales aromáticos, tales como por ejemplo fosfito de trifenilo y/o fosfito de tri-para-toluido y derivados orgánicos de la fosfina (b''), que sólo contienen radicales aromáticos, tales como por ejemplo trifonilfosfina y/o tri-para-toluidilfosfina.

20 Eventualmente puede ser ventajosa la utilización conjunta de catalizadores de polimerización usuales (véase por ejemplo Johan Bjorkston, "Polyesters and their Applications", Reinhold Publishing Corporation, Nueva York 1.956, páginas 48 hasta 51) en cantidades de 0,1 hasta aproximadamente 2% en peso, referi-

387901



-3 FEB 1977

das al peso total de rosina de poliésteres insaturados y de monómeros susceptibles de ser copolimerizados junto a la cadena, dado que estos últimos pueden ser activados para la catálisis de la polimerización por la irradiación con ultravioletas propiamente dicha así como también por el calor que aparece en la irradiación con ultravioletas.

Catalizadores de polimerización preferidos apropiados son, por ejemplo, perbenzoato de *tert*-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, metiletilceton-peróxido, metilisobutylcetonperóxido, ciclohexanonperóxido, azobisisobutironitrilo.

La adición de peróxidos puede dar lugar en algunos casos a una adherencia mejorada de los revestimientos endurecidos sobre el substrato. Además, se ha de aconsejar la utilización conjunta de peróxidos, a saber metiletilcetonperóxido, principalmente cuando se desea disminuir pequeñas coloraciones de los productos de endurecimiento, tal como pueden aparecer con la irradiación, y en ciertos casos también durante el almacenamiento, por efecto de la luz.

También es posible una utilización conjunta de pequeñas cantidades de aceleradores usuales, por ejemplo octoato de cobalto, naftenato de cobalto,

387901

-3



naftenato de zirconio, dimetilanilina, ésteres de ácido acetoacético. La utilización de aceleradores en la copolimerización de resinas de poliésteros insaturados con monómeros susceptibles de ser polimerizados junto a la cadena está descrita por ejemplo en el libro Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Interscience Publishing, Nueva York, 1.969, 2ª edición, volumen 20, páginas 825 hasta 826.

En unión con la utilización de cetónperóxidos pueden añadirse, para el endurecimiento acelerado, compuestos metálicos tales como naftenato de cobalto, de zirconio y de vanadio, o quelatos metálicos, tales como naftenato de cobalto y zirconio. En el caso de presencia simultánea de peróxidos y aceleradores metálicos se disminuye no obstante la estabilidad en almacenamiento de las masas.

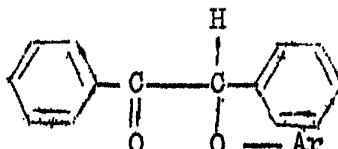
La adición de agentes absorbentes de ultravioletas en calidad de estabilizadores frente a la luz de los preparados endurecidos, tales como derivados de la oxibenzofonona, de los ésteres de ácido salicílico, del orto-oxifenil-benzotriazol, en las cantidades usuales entre 0,01 y 0,4% en peso no da lugar a ningún retardo de la fotopolimerización digno de mención o a uno todavía admisible, aunque la absorción de los agentes absorbentes de ultravioleta se encuentra en

387901



el margen de la radiación de ultravioletas de onda larga necesaria para la fotopolimerización. Los benzoinarilóteres poseen la fórmula general

5



on que Ar significa un radical aromático.

10

Estas masas de moldeo, de impregnación y de revestimiento de acuerdo con el invento poseen, en comparación con las masas conocidas, una sobresaliente estabilidad en almacenamiento en la oscuridad, y por lo tanto son sobresalientemente apropiadas como sistemas estables de un único componente. Los mejores resultados se obtienen cuando el contenido de fosfito corresponde aproximadamente al triplo del contenido de fosfina.

15

Para ensayar la estabilidad en almacenamiento en la oscuridad de los preparados de acuerdo con el invento se mezclaron 61 partes en peso de una resina de poliésteres insaturados, estabilizada de manera usual con 0,015% en peso de hidroquinona, a base de 1 mol de anhídrido de ácido maleico, 1 mol de anhídrido de ácido ftálico y 2,18 moles de propándiol-1,2, con

25

25-1-71



387901

39 partes en peso de estireno, y fueron mezclados de modo correspondiente a la siguiente tabla con diferentes combinaciones globales de (a) benzoinetiléteres, (b') fosfito de trifenilo y (b'') trifenilfosfina disueltas en estireno.

Tabla I Estabilidad en almacenamiento en la oscuridad

| | Benzoinetiléter en partes en peso, referido a 110 partes en peso de mezcla | Fosfito de trifenilo en partes en peso, referido a 110 partes en peso de mezcla | Trifenilfosfina en partes en peso, referido a 110 partes en peso de mezcla | Estabilidad en almacenamiento en la oscuridad (a 60°C) on días |
|----|---|--|---|---|
| 10 | 0,25 | 0,2 | 0,1 | 24 |
| 15 | 0,5 | 0,2 | 0,1 | 24 |
| 20 | 0,5 | 0,4 | 0,1 | 24 |
| 25 | 0,5 | 0,6 | 0,2 | 22 |

Las masas de moldeo, de impregnación y de revestimiento de acuerdo con el invento son sobresalientemente apropiadas para la producción de barnizados de

387901

-3 FEB 1971



olovada calidad sobre los más diferentes substratos, tales como madera, materiales similares a la madera, metales, así como para la fabricación de piezas de material sintético reforzadas con fibras. En la utilización en el sector de los barnices, los preparados pueden pasar a utilización en estado no pigmentado o cargado o pigmentado, debiendo estar contenidos no obstante solo los pigmentos que poseen una permeabilidad suficiente para los ultravioletas. En el modo de trabajo sin pigmentación para la producción de barnices de pulimento de madera de poros cerrados o de poros abiertos es ventajoso un procedimiento de endurecimiento combinado. De acuerdo con este procedimiento se puede gelificar previamente el revestimiento bajo acción de lámparas luminiscentes comparativamente pobres en energía formándose, en el caso de la utilización de resinas de poliésteres que contienen parafina, una película uniforme de parafina o de cera. El endurecimiento final o definitivo puede tener lugar entonces, a elección, por irradiación con lámparas de vapor de mercurio de alta presión o con aportación de calor o por un procedimiento de endurecimiento convencional, conteniendo los preparados de acuerdo con el invento en el último caso, adicionalmente un acelerador usual, tal como por ejemplo octoato de cobalto, y siendo aplicados sobre un

387901

3 FEB 1956



substrato, que ya ha sido provisto con "una base o imprimación activa" (Hauck, K.H., revista "Holz" 10, 28-31 (Febrero 1.956)).

5 En el estado cargado o pigmentado, los preparados de acuerdo con el invento son sobresalientemente apropiados para la producción de masas de emplastecido, especialmente las llamadas emplastecidos con rodillos, que sirven para alisar substratos porcosos y ásperos, tales como placas de virutas. En calidad de
10 materiales de carga para la preparación de tales masas de emplastecido son apropiados naturalmente únicamente los productos que poseen una suficiente permeabilidad a los ultravioletas. Materiales de carga apropiados los constituyen por ejemplo amiantos, talco, sulfato
15 de calcio, mica, espato ligero (sulfato de calcio), sulfato de bario y ácido silícico muy disperso. Para la coloración o tñido pueden encontrar utilización los llamados pigmentos de glaseado o vidriado o colorantes solubles.

20 Para la preparación de piezas de material sintético reforzadas con fibras, especialmente reforzadas con fibras de vidrio, utilizando los preparados de acuerdo con el invento, son apropiados naturalmente solo los procedimientos que permiten una irradiación
25 después de la configuración o del proceso de estratifi-



cación. Como ejemplos se pueden citar: el procedimiento de aplicación a mano, el revestimiento de recipientes y tubos así como el recubrimiento por ambos lados de placas de virutas y contrachapadas, o madera contrachapada con estratificados reforzados con fibras de vidrio para la producción de las llamadas placas de contenedores. Como materiales de refuerzo son apropiados todos los productos de fibras de vidrio usuales, tales como esterillas, mechas y calidades de tejido. Después de realizar el proceso de estratificación, que no lleva ligado tal como ocurre usualmente un tiempo de trabajo o "duración en recipiente abierto" limitada, el producto estratificado puede ser endurecido por radiación con ultravioletas pobre en energía a lo largo de un espacio de tiempo largo o con ayuda de lámparas de vapor de mercurio de alta presión en corto plazo.

A causa de sus tiempos de endurecimiento muy cortos, las masas de acuerdo con el invento son apropiadas para un método de tratamiento racional adecuado para el método de montaje en serie o continuo.

Mezcla A: 100 partes en peso de una mezcla polimerizable, consistente en 67 partes en peso de rosina de poliésteros (preparada a base de 1 mol de anhídrido de ácido maleico, 1 mol de anhídrido de ácido ftálico, y 2,18 moles de propándiol-1,2) y 33 partes

387901



en peso de estireno, estabilizada con 0,015% en peso de hidroquinona, con una viscosidad de aproximadamente 1500 cP a 20°C y un índice de acidez de 28, son diluidas, para la preparación de una masa de revestimiento, con otras 10 partes en peso de estireno y son mezcladas con 0,5 partes en peso de una solución al 10% en peso de parafina (p. de f. : 52-53°C) en tolueno.

Mezcla B: 100 partes en peso de una mezcla polimerizable, consistente en 67 partes en peso de resina de poliésteros (preparada a partir de 2 moles de anhídrido de ácido maleico, 1 mol de anhídrido de ácido ftálico y 3,08 moles de propándiol-1,2) y 33 partes en peso de estireno, estabilizadas con 0,014% en peso de hidroquinona, una viscosidad de aproximadamente 1100 cP a 20°C y un índice de acidez de 30, son diluidas, para la preparación de una masa de revestimiento, con otras 10 partes en peso de estireno y son mezcladas con 0,5 partes en peso de una solución al 10% en peso de parafina (p. de f. 52-53°C) en tolueno.

Ensayos comparativos 1-31. Con la mezcla A se mezclaron diferentes benzoinéteros y ésteres de ácidos fosforoso o diferentes benzoinéteros y trifenilfosfina en las concentraciones indicadas en la tabla 2. Las soluciones así obtenidas son coladas en una capa de aproximadamente 1 mm de grueso sobre una placa de vidrio



y se iluminan con la radiación de una lámpara ultravioleta (EL-VAK, LUMINOTEST, Elektro-Vakuum-BmbH, Berlín), a una distancia de 17 cm. Los tiempos de gelificación están indicados en la tabla 2. A modo comparativo, se indican adicionalmente los tiempos de gelificación de las mezclas exentas de fosfito y de fosfina, determinados bajo iguales condiciones.

Tabla 2

| Ensayo Núm. | Adición de benzoíneter en partes en peso, referido a 110 partes en peso de mezcla A | Adición de fosfito en partes en peso, referido a 110 partes en peso de mezcla A | Adición de trifenilfosfina en partes en peso, referido a 110 partes en peso de mezcla A | Tiempo de gelificación en segundos |
|----------------|---|---|---|------------------------------------|
| 1 | 0,5 Benzoinmetiléter | - | - | 55 |
| 2 | 0,5 " | 0,6 Fosfito de trifenilo | - | 45 |
| 3 | 0,5 " | 0,8 " | - | 45 |
| 4 | 0,5 " | 1,0 | - | 40 |
| 5 | 1,0 " | - | - | 35 |
| 6 | 1,0 " | 0,6 " | - | 32 |

387901



Tabla 2 (Continuación)

| Ensayo N ^o | Adición de benzoíneter en partes en peso, referido a 110 partes en peso de mezcla A | Adición de fosfito en partes en peso, referido a 110 partes en peso de mezcla A | Adición de trifenilfosfina en partes en peso, referido a 110 partes en peso de mezcla A | Tiempo de gelificación en segundos |
|-----------------------|---|---|---|------------------------------------|
| 5 | | | | |
| 10 | 7 1,0 " | 0,8 " | - | 30 |
| | 8 1,0 " | 1,0 " | - | 30 |
| | 9 0,5 Benzoinetiléter | - | - | 55 |
| | 10 0,5 " | 0,6 " | - | 45 |
| 15 | 11 0,5 " | 0,8 " | - | 43 |
| | 12 0,5 " | 1,0 " | - | 45 |
| | 13 0,5 " | 5,0 " | - | 37 |
| | 14 0,5 " | 10,0 " | - | 29 |
| | 15 0,5 " | 20,0 " | - | 32 |
| 20 | 16 0,5 Benzoinetiléter | 0,6 Fosfito de tris nonilfenilo | - | 50 |
| | 17 0,5 Benzoinetiléter | - | 0,2 | 18 |
| 25 | 18 0,5 " | - | 0,6 | 15 |

387901

-3 FEB



Tabla 2 (Continuación)

| Ensayo Núm. | Adición de benzoinéter en partes en peso, referido a 110 partes en peso de mezcla A | Adición de fosfito en partes en peso, referido a 110 partes en peso de mezcla A | Adición de trifonilfosfina en partes en peso, referido a 110 partes en peso de mezcla A | Tiempo de goliificación en segundos |
|----------------|---|---|---|-------------------------------------|
| 5 | | | | |
| 10 | 19 0,5 Benzoinéter | - | 1,0 | 15 |
| | 20 1,0 " | - | 0,2 | 12 |
| | 21 1,0 " | - | 0,6 | 10 |
| | 22 1,0 " | - | 1,0 | 8 |
| 15 | 23 0,25 Benzoinéter | - | 0,2 | 40 |
| | 24 0,25 " | - | 0,6 | 25 |
| | 25 0,25 " | - | 1,0 | 20 |
| | 26 0,5 " | - | 0,2 | 30 |
| 20 | 27 0,5 " | - | 0,6 | 20 |
| | 28 0,5 " | - | 1,0 | 15 |
| | 29 1,0 " | - | 0,2 | 18 |
| | 30 1,0 " | - | 0,6 | 12 |
| | 31 1,0 " | - | 1,0 | 9 |
| 25 | | | | |

387901



Ensayos comparativos 32-34. A la mezcla B se añaden benzoinetiléter y fosfito de trifenilo o benzoinetiléter y trifenilfosfina en las concentraciones indicadas en la Tabla 3. Bajo condiciones iguales a las que se indican en los ensayos comparativos 1-31, se alcanzan los tiempos de gelificación indicados en la Tabla 3.

Tabla 3

10

15

20

| Ensayo Nº | Benzoinetiléter en partes en peso, referido a 110 partes en peso de mezcla B | Fosfito de trifenilo en partes en peso, referido a 110 partes en peso de mezcla B | Trifenilfosfina en partes en peso, referido a 110 partes en peso de mezcla B | Tiempo de gelificación en segundos |
|-----------|--|---|--|------------------------------------|
| 32 | 0,5 | - | - | 45 |
| 33 | 0,5 | 0,6 | - | 30 |
| 34 | 0,5 | - | 0,2 | 14 |

Tal como se desprende de la tabla 2, ensayos números 2 hasta 4, 6 hasta 8, 10 hasta 16, y de la tabla 3, ensayo número 33, una adición de 0,6 hasta 20% en peso de fosfitos, referido a 110 partes en peso

387901



de mezcla A, o a 110 partes en peso de mezcla B, da lugar ya a una disminución del tiempo de gelificación en la radiación con ultravioletas. Una adición de trifonilfosfina, correspondientemente a la tabla 2, ensayos números 17 hasta 31, o a la tabla 3, ensayo número 34, produce en la irradiación con ultravioletas una disminución considerable del tiempo de gelificación, pero se empeora también la estabilidad en almacenamiento en la oscuridad.

10 No obstante, tal como se desprende de la Tabla 1, de acuerdo con el invento por empleo de la combinación global, de modo simultáneo se acorta de manera sorprendente el tiempo de gelificación y se mejora de modo sorprendente también la estabilidad en almacenamiento en la oscuridad.

15 La adición de los componentes de la combinación global, es decir benzoinótero (a), compuesto de fosfito (b') y compuesto de fosfina (b'') puede tener lugar en cualquier orden de sucesión. En el orden de sucesión preferido se agrega en primer lugar el compuesto de fosfito (b'), luego el compuesto de fosfina (b'') y finalmente el compuesto de benzoinótero (a). Unicamente es esencial el hecho de que los componentes (a), (b'), y (b'') citados deben estar contenidos en forma de combinación en el preparado de poliéster antes de la irra-

387901

-3 FEB 1971



diación con ultravioletas.

Ejemplos 1 a 11. A la mezcla A indicada se añaden diferentes benzoinéteros (a), fosfito de trifenilo (b') y trifonilfosfina (b'') en las concentraciones indicadas en la tabla 4. Bajo condiciones de iluminación iguales a las que se indican en los ensayos comparativos 1-31, se logran los tiempos de gelificación indicados en la tabla 4.

10

Tabla 4

| Ejemplo Nº | Adición de estabilizador en partes en peso, referido a 110 partes en peso de mezcla A | Adición de fosfito de trifenilo en partes en peso, referido a la mezcla A | Adición de trifonilfosfina en partes en peso, referido a la mezcla A | Tiempo de gelificación en segundos |
|---------------|---|---|--|------------------------------------|
| 1 | 0,25 Benzoinmetiléter | 0,2 | 0,1 | 45 |
| 2 | 0,25 " | 0,2 | 0,2 | 30 |
| 3 | 0,5 " | 0,2 | 0,1 | 30 |
| 4 | 0,5 " | 0,4 | 0,2 | 10 |
| 5 | 0,25 Benzoinetiléter | 0,2 | 0,1 | 30 |
| 6 | 0,25 " | 0,4 | 0,2 | 25 |

25-1-71

- 28 -



Tabla 4 (Continuación)

| Ejemplo | Adición de esta- bilizador en par- tes en peso, re- ferido a 110 par- tes en peso de mezcla A | Adición de fos- fito de trifeni- lo en partes en peso, referido a la mezcla A | Adición de fos- fonil- trifonil- fosfina en partes en peso, refe- rido a la mezcla A | Tiempo de go- lifica- ción en se- gundos |
|---------|--|---|---|---|
| 5 | | | | |
| 7 | 0,5 " | 0,2 | 0,1 | 16 |
| 10 | 8 0,5 " | 0,4 | 0,1 | 15 |
| | 9 0,5 " | 0,4 | 0,2 | 10 |
| | 10 0,5 " | 0,6 | 0,2 | 9 |
| | 11 1,0 " | 0,4 | 0,4 | 5 |

15

Ejemplos 12-13. A la mezcla B indicada se añaden benzoinetiléter (a), fosfito de trifenilo (b') y trifenilfosfina (b'') en las concentraciones indicadas en la tabla 5. Bajo condiciones de iluminación iguales a las que se indican en los ensayos comparativos 1-31, se logran los tiempos de gelificación indicados en la Tabla 5.

25

387901

3 FEB



Tabla 5

| Ejemplo Nº | Benzoinetiléter en partes en peso, referido a 110 partes en peso de mezcla B | Adición de fosfito de trifenilo en partes en peso, referido a 110 partes en peso de mezcla B | Adición de trifenilfosfina en partes en peso, referido a 110 partes en peso de mezcla B | Tiempo de gelificación en segundos |
|---------------|--|--|--|------------------------------------|
| 12 | 0,5 | 0,2 | 0,1 | 17 |
| 13 | 0,5 | 0,6 | 0,2 | 12 |

A partir de los tiempos de gelificación especificados en la tabla 4 y en la tabla 5 se desprende el efecto sinérgico descrito, que aparece al emplear la combinación global (a) y (b) ((b') y (b'')).

Esto es especialmente sorprendente, dado que los ésteres de ácido fosforoso son conocidos como inhibidores intensos ya en pequeñas cantidades en el endurecimiento convencional con peróxidos de resinas de poliésteres insaturados y de compuestos monómeros susceptibles de ser polimerizados junto a la cadena.

Ejemplos 14-20. A la mezcla A indicada se añaden 0,5 partes en peso de benzoinetiléter (a), 0,6

387901

-3 FEB 1951



partes en peso de fosfito de trifenilo (b') y 0,2 partes en peso de trifenilfosfina (b'') así como adicionalmente diferentes iniciadores de polimerización o aceleradores convencionales, en las concentraciones indicadas en la Tabla 6. Bajo condiciones de iluminación iguales a las que se indican en los ensayos comparativos 1-31, se alcanzan los tiempos de gelificación indicados en la tabla 6.

10

Tabla 6

| Ejemplo número | Adiciones en partes en peso, referido a 110 partes en peso de mezcla A | Tiempo de gelificación en segundos |
|----------------|--|------------------------------------|
| 15 | 14 2 de metiletilcetonperóxido (al 50% en peso) | 35 |
| | 15 1 de pasta de peróxido de benzoilo (al 50% en peso) | 18 |
| | 16 1 de octoato de cobalto (al 6% en peso de contenido de Co) | 23 |
| 20 | 17 1 de octoato de zirconio (al 6% en peso de contenido de Zr) | 39 |
| | 18 2 de azobisisobutironitrilo | 16 |
| 25 | 19 1 de éster etílico de ácido acetocético | 16 |

25-1-71

- 31 -

387901



-3 FEB 1951

Tabla 6 (Continuación)

| Ejemplo número | Adiciones en partes en peso, referido a 110 partes en peso de mezcla A | Tiempo de gelificación en segundos |
|----------------|--|------------------------------------|
| 5 | | |
| 20 | 2 de dimetilnilina (solución al 10% en peso) | 31 |

10 Ejemplo 21: 90 partes en peso de la mezcla B indicada, pero sin adición de parafina, son mezcladas con 1,5 partes en peso de benzoinetiléter (a), 0,6 partes en peso de fosfito de trifenilo (b') y 0,2 partes en peso de trifenilfosfina (b'').

15 Para la preparación de una masa de emplastecido rodillos se incorporan en este preparado 15 partes en peso de monoestireno, 50 partes en peso de talco, 25 partes en peso de blanco fijo (sulfato de bario), 80 partes en peso de espato ligero (sulfato de calcio)

20 y 1 parte en peso de ácido silícico muy disperso (Acrosil 380) y se aplica en un grueso de capa de 250 μ sobre una placa de virutas. Después de un tiempo de irradiación de 30 segundos en un canal de endurecimiento con luz ultravioleta (firma Behnke KG, Hamburgo) está

25 endurecida la masa de emplastecido con rodillos, y des

387901

18 FEB 1971



pués del enfriamiento hasta la temperatura ambiente es susceptible de ser esmerilada sin que se añada el papol de esmerilado en húmedo utilizado con la granulación 400.

5 El canal de endurecimiento con luz de ultravioletas está equipado con un quemador de alta presión y dos radiadores de vapor de mercurio de alta presión HTQ 7 (longitud en cada caso 755 mm, diámetro 12 mm, distancia mutua 15 mm) de la firma Philips. El enfriamiento tiene lugar mediante aire, y la distancia de irradiación asciende a 20 cm.

10 Ejemplo 22. 110 partes en peso de la mezcla A indicada, pero sin adición de parafina, son mezcladas con 1,5 partes en peso de benzoinetiléter (a),
15 0,6 partes en peso de fosfito de trifenilo (b') y 0,2 partes en peso de trifenilfosfina (b''). Con este preparado se aplican por estratificación sucesivamente dos esterillas de fibra de vidrio con aglutinante de resina sintética soluble usual a base de poliéster y con un
20 peso por unidad de superficie de 450 g/m^2 sobre una placa de madera contrachapada de acuerdo con el procedimiento de aplicación a mano. Después de haber tenido lugar la impregnación de las esterillas con el preparado precedentemente citado, el estratificado es recubierto con una lámina transparente que contiene un agen
25

387901

-3 FEB.



to de separación sobre la superficie, y es irradiado durante 150 segundos bajo los radiadores de vapor de mercurio de alta presión descritos en el Ejemplo 21. Después del enfriamiento a la temperatura ambiente puede ser desprendida la lámina. De este modo se obtiene un recubrimiento reforzado con fibras de vidrio fuertemente adherente sobre la placa de madera contrachapada.

Este recubrimiento tiene una excelente transparencia, de modo que se llega a distinguir irremediablemente la estructura de madera natural de la superficie de madera contrachapada.

Sorprendentemente, se ha encontrado que un recubrimiento producido de esta manera posee propiedades mecánicas esencialmente mejores, especialmente resistencias mejoradas a la flexión, al impacto y a la tracción, que un recubrimiento producido de modo comparable, el cual no obstante ha sido endurecido utilizando un procedimiento de endurecimiento convencional utilizando peróxidos en calidad de iniciadores de la polimerización y aceleradores.

Además, se ha comprobado en este caso que inmediatamente después de la realización de la fotopolimerización el contenido de monómeros no incorporados todavía en la polimerización en el material sintético de poliéster fotopolimerizado es esencialmente menor



que directamente después de la realización de la polimerización de manera usual con peróxidos en calidad de iniciadores de la polimerización y de aceleradores.

Ejemplo 23: Por condensación de 306 g de ácido fumárico, 133 g de anhídrido de ácido tetrahidrotálico, 368 g de diglicol y 113 g de triáliléter de pontacritrita en presencia de 0,3 g de hidroquinona se prepara de manera conocida una resina de poliéster insaturado de secado en aire. La mezcla de 65 partes en peso de esta resina de poliéster con 35 partes en peso de estireno posee una viscosidad de aproximadamente 700 cP a 20°C y un índice de acidez de 25.

Para la preparación de una solución de barniz, a 100 partes en peso de esta mezcla se añaden 10 partes en peso de estireno, 1,5 partes en peso de benzoinetiléter (a), 0,6 partes en peso de fosfito de trifenilo (b') y 0,2 partes en peso de trifenilfosfina (b''). Aplicada sobre una placa de vidrio en un grueso de película de 100 μ , esta solución de barniz proporciona, después de una duración de irradiación de 30 segundos bajo los radiadores de vapor de mercurio de alta presión descritos en el Ejemplo 21 y con subsiguiente enfriamiento a la temperatura ambiente, una película de elevado brillo, exenta de pegajosidad y resistente al rascado.

387901

3 FEB 1976



Este resultado es sorprendente, dado que una correspondiente carga exenta de fosfito y de fosfina sólo tiene una estabilidad en almacenamiento en la oscuridad muy insatisfactoria, especialmente a temperaturas elevadas hasta de aproximadamente 60°C y, bajo las condiciones de irradiación con ultravioletas, tal como se han indicado en los ensayos comparativos 1 hasta 31, no gelifica incluso después de tiempos de irradiación de aproximadamente 120 segundos.

Ejemplos 24-31. Se trabaja de modo correspondiente al ejemplo 10, pero con adición de 5 partes en peso de otros compuestos vinílicos capaces de copolimerización, tal como se indican en la tabla 7, y 1,5 partes en peso de benzoinisopropiléter en lugar del benzoinetiléter (partes en peso, referida a 110 partes en peso de mezcla A).

Tabla 7

| Ejemplo número | Compuestos vinílicos capaces de copolimerización. | Tiempo de gelificación en segundos |
|----------------|---|------------------------------------|
| 24 | Metacrilato de metilo | 20 |
| 25 | Metacrilato de isobutilo | 17 |

387901



53 FEB 1971

películas endurecidas con estabilidad mejorada frente a los disolventes.

La utilización conjunta de para-ter-butilestireno de modo correspondiente al Ejemplo 31 da lugar a una contracción por polimerización disminuida y por consiguiente a propiedades de adherencia mejoradas de los recubrimientos endurecidos.

Ejemplo 32. 110 partes en peso de la mezcla B indicada, pero sin adición de parafina, son mezcladas con 1,5 partes en peso de benzoinbutiléter (a), 0,6 partes en peso de fosfito de trifenilo (b') y 0,2 partes en peso de trifenilfosfina (b''). Esta mezcla es aplicada en una cantidad de 80 g/m² sobre una placa de madera contrachapada de Sapelli-Mahagoni esmerilada y limpiada, y es irradiada durante 30 segundos bajo las condiciones indicadas en el Ejemplo 21.

Sobre esta imprimación para ultravioletas se aplica un barniz de recubrimiento de poliéster, preparado a partir de 110 partes en peso de mezcla B (con adición de parafina), 1,5 partes en peso de benzoinetiléter (a), 0,6 partes en peso de fosfito de trifonilo (b') y 0,2 partes en peso de trifenilfosfina (b''), 0,75 partes en peso de Aerosil (HDK, tipo V 15), 0,3 partes en peso de aceite de silicona PL (al 1% en peso en tolueno) y 3,0 partes en peso de acetato de bu-

387901 -3 FEB



tilo con un grueso de película húmeda de aproximadamon-
te 300 μ , y después de un tiempo de ventilación de 30
minutos se ilumina con lámparas luminiscontos superac-
tínicas (Philips, TL-M 120 W/O 5 RS) a una distancia de
5 20 cm. Después de separar por inmersión la parafina
tione lugar en el espacio de 30 segundos, bajo las con-
diciones indicadas en el Ejemplo 21, el endurecimiento
final o definitivo (en el canal de endurecimiento a la
luz ultravioleta). Después del enfriamiento, el rocu-
10 brimiento es esmerilado y pulido.

Se obtiene un barnizado de elevado brillo
con excelente capacidad cubriente y sobresaliente ad-
herencia al substrato.

Ejemplo 33. Por condensación de 750 g de
15 1,2-propandiol, 587 g de anhídrido de ácido maleico y
578 g de anhídrido de ácido tetracloroftálico se prepa-
ra de manera conocida una resina de poliéster insatura-
do autoextinguible y se estabiliza con 136 mg de hidro-
quinona y 68 mg de para-ter-butilpirocatequina. La mez-
20 cla de 65 partes en peso de esta resina de poliéster
con 25 partes en peso de estireno y 10 partes en peso
de fosfato de tricloroetilo tiene una viscosidad de
1400 cP a 20°C y un índice de acidez de 28.

100 partes en peso de esta mezcla son
25 mezclados con 1,5 partes en peso de benzoïnpropiléter

387901

-3 FEB 1971



(a), 0,6 partes en peso de fosfito de trifenilo (b') y
0,2 partes en peso de trifenilfosfina (b''). Con este
preparado se aplican por estratificación sucesivamente
dos esterillas de fibras de vidrio con aglutinante de
5 resina sintética usual a base de poliéster y con un po-
so por unidad de superficie de 450 g/m^2 sobre una chapa
de aluminio pulida, cuya superficie está provista con
un agente de separación. Después de haber tenido lugar
la impregnación de las esterillas con el preparado pre-
10 cedentemente citado se cubre el estratificado con una
lámina transparente, que está provista con un agente de
separación sobre la superficie y se irradia durante 150
segundos bajo los radiadores de vapor de mercurio de
alta presión descritos en el Ejemplo 21. Después del
15 enfriamiento a la temperatura ambiente se puede despron-
der la lámina y se puede separar el estratificado desde
la placa de aluminio. De este modo se obtiene una placa
reforzada con fibras de vidrio con buena transparencia,
difícilmente inflamable y autoextinguible.

20 Ejemplos 34- 37. 100 partes en peso de
una mezcla polimerizable, consistente en 67 partes en
peso de resina de poliéster (preparada a partir de 2
moles de anhídrido de ácido maleico, 1 mol de anhídrido
de ácido ftálico y 3,08 moles de propándiol-1,2) y 33
25 partes en peso de estireno, estabilizadas con 0,014%

387901



en peso de hidroquinona, con una viscosidad de aproximadamente 1100 cP a 20°C y un índice de acidez de 30, son diluidas, para la preparación de una masa de revestimiento, con otras 10 partes en peso de estireno, y son
5 mezcladas con 0,5 partes en peso de una solución al 10% en peso de parafina (p. de f. 52-53°C) en tolueno.

A esta mezcla se añaden benzoinfonilótor (a), fosfito de trifonilo (b') y trifonilfosfina (b'') en las concentraciones indicadas en la Tabla 8. Las soluciones así obtenidas son coladas en una capa de aproximadamente 1 mm de grueso sobre una placa de vidrio y son iluminadas con la radiación de una lámpara de ultravioletas (EL-VAK, LUMINOTEST, Elektro-Vakuum-GmbH, Berlín) a una distancia de 17 cm. Los tiempos de gelificación están indicados en la Tabla 8. A modo comparativo se indican los tiempos de gelificación de las mezclas exentas de fosfito y de fosfina, determinados bajo las mismas condiciones.

10

15

20

25

25-1-71

387901

3 FEB 1954



Tabla 8

| Ejemplo | Adición de sensibilizador en partes en peso, referido a 110 partes en peso de la mezcla | Adición de fosfito de trifonilo en partes en peso, referido a 110 partes en peso de la mezcla | Adición de trifenilfosfina en partes en peso, referido a 110 partes en peso de la mezcla | Tiempo de golificación en segundos |
|---------|---|---|--|------------------------------------|
| 5 | | | | |
| 10 | 34 1,5 Benzoinfenilóter | 0,6 | 0,2 | 54 |
| | 35 1,5 " | 0,3 | 0,1 | 64 |
| | 36 0,75 " | 0,6 | 0,2 | 60 |
| | 37 0,75 " | 0,3 | 0,1 | 69 |
| 15 | Compara- tivo 1,5 " | --- | --- | 110 |
| | " 0,75 " | --- | --- | 125 |

20 Una mezcla obtenida de modo correspondiente con el Ejemplo 34 es aplicada sobre una placa de vidrio en forma de capa de 400 μ de grueso y es iluminada con lámparas luminiscentes superactínicas (Philips TL-M 120 W/O 5 RS), hasta que la película está golificada.

25 Después de una irradiación adicional durante 45 so-



387901

gundos en un canal de endurecimiento a la luz ultravioleta, tal como se describe en el Ejemplo 21, y de subsiguiente enfriamiento a la temperatura ambiente, se obtiene una película casi incolora endurecida.

5 Ejemplos 38-40. Por condensación de 306 g de ácido fumárico, 133 g de anhídrido de ácido tetrahidroftálico, 368 g de diglicol y 133 g de triálilótor do pentaeritrita en presencia de 0,3 g de hidroquinona se prepara de manera conocida una resina de poliéster
10 insaturado de secado al aire. La mezcla de 65 partes en peso de esta resina de poliéster con 35 partes en peso de estireno posee una viscosidad de aproximadamente 700 cP a 20°C y un índice de acidez de 25.

15 Para la preparación de una solución de barniz, a 100 partes en peso de esta mezcla se añaden 10 partes en peso de estireno.

20 A esta mezcla se añaden benzoinfenilótor (a), fosfito de trifenilo (b') y trifenilfosfina (b'') en las concentraciones indicadas en la Tabla 9. En el caso de iluminación con la lámpara de ultravioletas (EL-VAK, LUMINOTEST, Elektro-Vakuum-GmbH, Berlín), se alcanzan los tiempos de gelificación indicados en la Tabla 9. A modo comparativo, se indican adicionalmente los tiempos de gelificación de las mezclas exentas de
25 fosfito y de fosfina, determinados bajo las mismas con-

387901⁻³ FEB



diciones.

Tabla 9

| Ejemplo | Adición de sensibilizador en partes en peso referido a 110 partes en peso de la mezcla | Adición de fosfito de trifenilo en partes en peso, referido a 110 partes en peso de la mezcla | Adición de tri-fenilfosfina en partes en peso, referido a 110 partes en peso de la mezcla | Tiempo de gelificación en segundos |
|-------------|--|---|---|------------------------------------|
| 38 | 1,5 Benzoinfeniléter | 0,6 | 0,2 | 15 |
| 39 | 1,5 " | 0,3 | 0,1 | 20 |
| 40 | 0,75 " | 0,6 | 0,2 | 17 |
| Comparativo | 1,5 " | ---- | ---- | >180 |
| " | 0,75 " | ---- | ---- | >180 |

Aplicada en un grueso de película de 100 μ sobre una placa de vidrio, una solución de barniz, correspondientemente al Ejemplo 38 después de una duración de irradiación de 30 segundos en un canal de on-

387901

-3 FEB 1971



durecimiento a la luz ultravioleta, tal como se describe en el Ejemplo 21, y de subsiguiente enfriamiento hasta la temperatura ambiente, proporciona una película de clevado brillo, exenta de pegajosidad y resistente al rascado.

5

Ejemplo 41. Se trabaja de modo correspondiente al Ejemplo 21 pero a la mezcla B (sin adición de parafina) se agregan adicionalmente 20 partes en peso de una resina de poliéster de secado al aire, tal como se describe por ejemplo en el Ejemplo 23. Una de tales masas de emplastecido con rodillos muestra, después del endurecimiento, una aptitud mejorada para ser esmerilada, especialmente una aptitud mejorada para ser esmerilada en caliente.

10

15

Ejemplo 42. Una mezcla obtenida de acuerdo con el Ejemplo 34, pero utilizando el benzoin-para-ter-butilfeniléter en lugar del benzoinfeniléter es aplicada sobre una placa de vidrio en forma de capa de 400 μ de grueso y es iluminada con lámparas luminiscentes superactínicas (Philips TL-M 120 W/O 5 RS), hasta que la película ha gelificado. Después de una irradiación adicional durante 40 segundos en un canal de endurecimiento a la luz ultravioleta, tal como se describe en el Ejemplo 21, y de subsiguiente enfriamiento hasta la temperatura ambiente se obtiene una película

20

25

387901



casi incolora endurecida.

Ejemplo 43. Una mezcla obtenida correspondientemente al Ejemplo 34, pero utilizando el benzoin-orto-clorofeniléter en lugar del benzoinfeniléter es aplicada sobre una placa de vidrio en forma de capa de 400 μ de grueso y es iluminada con lámparas luminiscentes superactínicas (Philips TL-M 120 W/O 5 RS), hasta que la película está gelificada. Después de una irradiación adicional durante 45 segundos en un canal de endurecimiento a la luz ultravioleta, tal como se describe en el Ejemplo 21, y de subsiguiente enfriamiento hasta la temperatura ambiente se obtiene una película casi incolora endurecida.

Ejemplo 44. Una mezcla obtenida de acuerdo con el Ejemplo 34, pero utilizando el benzoin-para-cresiléter en lugar del benzoinfeniléter es aplicada sobre una placa de vidrio en forma de capa de 400 μ de grueso y es iluminada con lámparas luminiscentes superactínicas (Philips TL-M 120 W/O 5 RS) hasta que la película ha gelificado. Después de una irradiación adicional durante 45 segundos en un canal de endurecimiento a la luz ultravioleta, tal como se describe en el Ejemplo 21, y de subsiguiente enfriamiento a la temperatura ambiente, se obtiene una película casi incolora totalmente endurecida.



Ejemplo 45. Se trabaja de acuerdo con el ejemplo 32, pero utilizando tri-para-toluil-fosfina en lugar de la trifenilfosfina. Después del endurecimiento se obtiene un barnizado muy brillante con poder cubriente excelente y sobresaliente adherencia al sustrato.

Ejemplo 46. Se trabaja de modo correspondiente al Ejemplo 21, pero utilizando fosfito de tri-para-toluilo en lugar del fosfito de trifenilo. Después del endurecimiento se obtiene un emplastecido susceptible de ser amolado excelente.

Otras comprobaciones del progreso técnico alcanzado

Serie de ensayos A

(Modo de trabajo de acuerdo con el invento)

A partir de la masa de recubrimiento C se produjo y se polimerizó a la luz un estratificado con una porción de 40% en peso de tejido de seda de vidrio. Del estratificado polimerizado a la luz obtenido se determinaron la resistencia a la flexión, la resistencia a la tracción y la resistencia al impacto. Se obtuvieron los siguientes valores:

| | | |
|---------------------------|------------|-------------------------|
| Resistencia a la flexión | DIN 53 452 | 3150 Kp/cm ² |
| Resistencia a la tracción | DIN 53 455 | 2920 Kp/cm ² |
| Resistencia al impacto | DIN 53 453 | 95 Kpcm/cm ² |

Serie de ensayos B

(Modo de trabajo que no pertenece al estado conocido de la técnica)

De modo análogo se produjo otro estratificado comparativo polimerizado a la luz, en el cual no obstante se suprimieron en la masa de recubrimiento C el

387901

3 FEB 1971



fosfito de trifenilo y la trifenilfosfina. Se obtuvieron

los siguientes valores de medición:

| | | |
|---------------------------|------------|-------------------------|
| Resistencia a la flexión | DIN 53 452 | 3200 Kp/cm ² |
| Resistencia a la tracción | DIN 53 455 | 1850 Kp/cm ² |
| Resistencia al impacto | DIN 53 453 | 87 Kpcm/cm ² |

5

Serie de ensayos C

(Modo de trabajo de acuerdo con el estado conocido de la técnica)

En una tercera comparación se utilizó la masa de recubrimiento C, pero sin adición de benzoinetiléter, fosfito de trifenilo y trifenilfosfina, de manera análoga, para la producción de un estratificado. El endurecimiento de la masa de recubrimiento C se realizó por adición de 2 partes en peso de metiletilcetónperóxido (al 50%) y 0,8 partes en peso de acelerador de cobalto (al 1%). Después del endurecimiento en frío se ensayó el estratificado obtenido de la misma manera y se obtuvieron los siguientes valores de medición:

10

15

| | | |
|---------------------------|------------|--------------------------|
| Resistencia a la flexión | DIN 53 452 | 2525 Kp/cm ² |
| Resistencia a la tracción | DIN 53 455 | 1890 Kp/cm ² |
| Resistencia al impacto | DIN 53 453 | 110 Kpcm/cm ² |

20

25

Además de ello, todas las placas de ensayo a base del estratificado fueron atemperadas durante 2 horas a 60°C, con el fin de obtener valores comparables, con lo cual estas fueron homogeneizadas. Todos los valores de medición son valores medios de mediciones con 10 piezas de muestra cada vez.

30

Estos valores de medición muestran que el endurecimiento en frío clásico usual con peróxido y aceleradores proporciona baja resistencia a la flexión y baja



resistencia a la tracción y resistencia al impacto relativamente elevada. El elevado valor de la resistencia al impacto ha de ser atribuido probablemente al hecho de que el contenido de monómeros residuales en éste estratificado se encuentra de manera usual en un valor probablemente más elevado que en un poliéster insaturado endurecido por irradiación con ultravioletas.

Se puede observar claramente que el endurecimiento a la luz, en el que se utilizó un benzoinéter solo (de acuerdo con la serie de ensayo B) en calidad de fotoiniciador, proporciona valores muy considerablemente mejorados en cuanto a la resistencia a la flexión y a la resistencia al impacto, mientras que ha disminuido algo la resistencia a la tracción, en comparación con el estratificado obtenido por endurecimiento en frío (de acuerdo con la serie de ensayo C).

Además, estas investigaciones muestran que en los estratificados polimerizados a la luz, en los cuales en calidad de fotoiniciador se utilizó la combinación global de benzoinetiléter, fosfito de trifenilo y trifetilfosfina (de acuerdo con la serie de ensayo A), se alcanzaron resistencias a la flexión muy buenas y la máxima resistencia a la tracción. También está claramente mejorada la resistencia al impacto en comparación con el poliéster polimerizado a la luz, que únicamente contiene benzoinetiléter solo en calidad de fotoiniciador.

Las investigaciones comparativas muestran adicionalmente que mediante el presente invento se alcanzan en el estratificado polimerizado a la luz mejoras inesperadas en diferentes sentidos.

387901

-3 FEB 1954



La masa de recubrimiento C utilizada en las series de ensayos precedentes fué preparada del siguiente modo.

Masa de recubrimiento C.

5 100 partes en peso de una mezcla polimerizable, consistente en 67 partes en peso de resina de poliéster (preparada a partir de 2 moles de anhídrido de ácido maleico, 1 mol de anhídrido de ácido ftálico y 3,08 moles de propándiol-1,2,2) y 33 partes en peso de estireno, estabilizada con
10 0,014% en peso de hidroquinona, una viscosidad de 1.100 cP a 20°C y un índice de acidez de 30, son diluidas con 5 partes en peso más de estireno para la preparación de una masa de impregnación. Para la preparación de una mezcla fotopolimerizable, a 100 partes en peso de la mezcla
15 precedentemente indicada, se agregan 1,5 partes en peso de benzoinetiléter, 0,6 partes en peso de fosfito de trifenilo y 0,2 partes en peso de trifenilfosfina.

En nuevas series de ensayo D y E se fabricaron barras de ensayo a partir de una resina de poliéster
20 (sin refuerzo con fibras de vidrio).

Para la producción de placas de ensayo se emplearon 100 partes en peso de una mezcla polimerizable, consistente en 67 partes en peso de resina de poliéster (preparada a partir de 2 moles de anhídrido de ácido maleico, 1 mol de anhídrido de ácido ftálico y 3,08 moles
25 de propándiol-1,2) y 33 partes en peso de estireno, estabilizada con 0,014% en peso de hidroquinona, con una viscosidad de aproximadamente 1.100 cP a 20°C y un índice de acidez de 30.

30



Serie de ensayos D

Placa de ensayo 1

Para la producción de la placa de ensayo 1 de 1 cm de grueso, la mezcla polimerizable precedentemente citada fué provista con 2 partes en peso de metiletilcetonperóxido (al 50%) y 0,3 partes en peso de octoato de cobalto (1% en peso de contenido de Co). La mezcla fué dispuesta entre dos placas de aluminio, que en la superficie estaban provistas con un agente de separación, fué endurecida y fué atemperada durante 120 minutos en una estufa de secado a 100°C. A partir de esta placa se cortaron barras de ensayo con las dimensiones 120 x 15 x 10 mm.

Serie de ensayos E

15 Placa de ensayo 2

Para la producción de la placa de ensayo 2 de 1 cm de grueso, la mezcla polimerizable precedentemente citada fué mezclada con 1,5 partes en peso de benzoinetiléter, 0,6 partes en peso de fosfito de trifenilo y 0,2 partes en peso de trifenilfosfina, y fué sometida entre dos lunas de vidrio para ventanas (de 3 mm de grueso), durante una hora, al sol del mediodía con un cielo totalmente despejado de nubes, y luego fué endurecida posteriormente de modo adicional durante 15 minutos por cada lado en el canal de endurecimiento con luz ultravioleta bajo radiadores de vapor de mercurio de alta presión.

A partir de esta placa se cortaron barras de ensayo con las dimensiones arriba citadas.

Los valores mecánicos medidos se desprenden de la siguiente tabla

387901

53 FEB



| | | |
|------------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| Resistencia a la flexión según DIN | Modulo de elasticidad DIN | Resistencia al impacto DIN |
| 53 452 Kp/cm ² | 53 457 Kp/cm ² | 53 453 Kp/cm ² |

5 Barras de ensayo a partir de la placa de ensayo 1 Serie de ensayo D

717 27921 3,2

10 Barras de ensayo a partir de la placa de ensayo 2 Serie de ensayo E

839 30253 5,1

15

Estas investigaciones muestran que el material sintético de poliéster polimerizado a la luz obtenido - según el presente invento (según la serie de ensayos E) posee, en comparación con un material sintético de poliéster polimerizado obtenido por endurecimiento en frío (según la serie de ensayos D), valores considerablemente mejorados en la resistencia a la flexión, en el módulo de elasticidad y en la resistencia al impacto. También estos resultados constituyen efectos sorprendentes no previsibles.

25

La presente solicitud, que corresponde a las presentadas en Suiza, el 5 de Febrero de 1.970, bajo los N^{os} 1626/70 y 1627/70, el 5 de Enero de 1.971, bajo el N^o 57/71 y el 5 de Enero de 1.971, bajo el N^o 58/71, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Pro-

30

2.2.71
MSG



5

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1.- Procedimiento para la producción de cuerpos moldeados, impregnaciones, revestimientos y similares a partir de preparados susceptibles de ser endurecidos por irradiación con ultravioletas, tales como masas de moldeo, de impregnación y de revestimiento a base de mezclas estabilizadas de manera usual de resinas de poliésteres insaturados, de compuestos monómeros susceptibles de ser polimerizados junto a la cadena, y de fotoiniciadores, que eventualmente contienen de modo adicional iniciadores de la polimerización y/o aceleradores metálicos y/o parafina o cera o sustancias cereas, caracterizado porque en calidad de fotoiniciador se emplea una combinación global, consistente en: (a) 0,1 hasta 4% en peso de benzoinéteres y (b) una subcombinación de al menos dos compuestos diferentes de fósforo trivalente, que consta de: (b') 0,1 hasta 20% en peso de ésteres orgánicos de

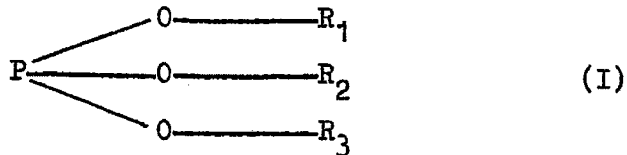
20

25

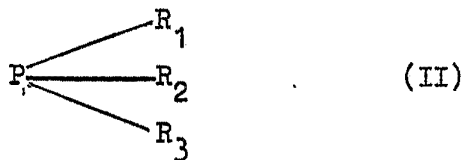
ácido fosforoso con la fórmula general

387901

3 FEB 1971



10 en que R_1 , R_2 y R_3 pueden ser iguales o diferentes y representan radicales alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, aralifáticos o heterocíclicos - pero uno de los radicales R_1 , R_2 o R_3 debe ser siempre un radical aromático -, y (b'') 0,05 hasta 2% en peso de derivados orgánicos de la fosfina con la fórmula general



20 en que R_1 , R_2 y R_3 pueden ser iguales o diferentes y representan radicales alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, aralifáticos o heterocíclicos - pero uno de los radicales R_1 , R_2 o R_3 debe ser siempre un radical aromático - y los porcentajes ponderales citados se refieren al peso total de resina de poliésteres insaturados y de monómeros susceptibles de ser polimerizados junto a la cadena.

2.- Procedimiento según la reivindicación

30 ~~1~~, caracterizado porque en calidad de benzoinéteres (a)



se emplean los de alcoholes primarios y/o secundarios.

5 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque en calidad de resina de poliésteres se emplea una resina de poliéster de secado al aire, que contiene incorporados radicales de éter-alcoholes beta, gamma-insaturados.

10 4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los benzoínteres (a) se emplean solos o mezclados entre sí, en cantidades de 0,1 hasta aproximadamente 1,5% en peso, en combinación con compuestos de fósforo trivalente (b) ((b') y (b'')).

15 5.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en calidad de ésteres de ácido fosforoso (b'), que contienen al menos un radical aromático, se emplean fosfito de trifenilo, fosfito de tri-para-toluido, fosfito de tris-nonilfenilo, fosfito de didecilfenilo, sólo o en mezcla.

20 6.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en calidad de derivados orgánicos de la fosfina (b''), que contienen al menos un radical aromático, se emplean trifenilfosfina, tri-para-toluidil-fosfina, difenil-metil-fosfina, difenil-etil-fosfina, difenil-propil-fosfina, dimetil-fenil-fosfina, dietil-fenil-fosfina, dipropil-fenil-fosfina, divinil-fenil-fosfina, divinil-para-metoxifenil-fosfina, divinil-para-bromofenil-fosfina, divinil-para-toluidil-fosfina, dialil-fenil-fosfina, dialil-para-metoxifenil-fosfina, dialil-para-bromofenil-fosfina, dialil-para-toluidil-fosfina, solas o en mezcla.

30



5 7.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los ésteres de ácido fosforoso (b') se emplean en cantidades de 0,1 hasta 2,0% en peso, referido al peso total de resina de poliésteres insaturados y de monómeros susceptibles de ser polimerizados junto a la cadena.

10 8.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en calidad de combinación global preferida se emplean combinaciones globales consistentes en benzoinéteres de alcoholes primarios y/o secundarios (a), ésteres de ácido fosforoso (b'), que contienen sólo radicales aromáticos, tales como fosfito de trifenilo y/o fosfito de tri-para-toluido, y derivados orgánicos de la fosfina (b''), que solo contienen radicales aromáticos, tales como trifenilfosfina y/o tri-para-toluid-fosfina.

15 9.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se emplean conjuntamente pequeñas cantidades de aceleradores usuales.

20 10.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se emplean conjuntamente absorbentes de ultravioletas en cantidad de estabilizadores frente a la luz.

25 11.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque en calidad de benzoinéteres (a) se emplean benzoinariléteres.

12.- Procedimiento para la producción de cuerpos moldeados, impregnaciones, revestimientos y similares.

30

2-2-71

387901



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cincuenta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, -3 FEB 1971
P.A.

10

Alberio de S. S. S. S. S.
Por F. S. S. S. S.

15

20

25

30

2-2-71