

PATENTE DE INVENCION

Le A 13 643-Sp.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C
CLASE _____
SUBCLASE _____



Memoria Descriptiva

sobre:

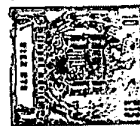
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA COMPOSICION
FOTOPOLIMERIZABLE.

40 1077

Solicitante FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk,
República Federal Alemana.

Int. Cl. ² : C08F

De acuerdo con la Patente alemana Acta No.
1.024.654 examinada publicada, se conocen mezclas de
poliésteres insaturados y de compuestos monómeros copo-
limerizables, las cuales, bajo adición de sustancias
5. auxiliares, pueden ser endurecidas catalíticamente al



aire para formar cuerpos configurados secos y/o revestimientos secos. Constituye una característica de los poliésteres insaturados utilizados, un contenido de ésteres de ácido carboxílico α , β -insaturados y de radicales de éter β , γ -insaturados.

5.

En otros muchos tratados se describen procedimientos en los que se pueden endurecer mezclas de poliésteres insaturados con compuestos monómeros copolimerizables mediante luz ultravioleta, sirviendo, por regla general, los llamados fotoiniciadores como agentes provocadores de polimerización. Ejemplos de estos iniciadores son, entre otros, compuestos de azufre, por ejemplo

10.

ésteres de ácidos O-alkilxantogénicos activados en la posición β con relación al átomo de azufre por un enlace doble, disulfuros aromáticos y tioéteres conteniendo grupos aromáticos; así como determinados compuestos de halógeno, tales como benzoina y sus derivados. Los últimos deben destacarse como particularmente eficaces.

15.

Una modificación, mejorada, para el endurecimiento de poliésteres, según la Patente alemana Acta No. 1.694.149 examinada publicada, se caracteriza porque se exponen a la irradiación de luz ultravioleta mezclas de poliésteres insaturados y de monómeros copolimerizables bajo adición de determinados compuestos de benzoina y así se las pueden endurecer dentro de un tiempo brevísimo.

20.

25.

Desde hace algunos años, existen aparatos de irradiación para una gran escala técnica, por medio de los cuales pueden endurecerse en 2 minutos mezclas parafínicas de resinas de poliésteres insaturados y de monó-

30.



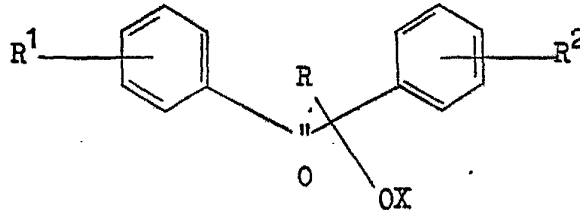
meros copolimerizables. De este modo se logró alcanzar periodos de elaboración extraordinariamente cortos.

- Hasta ahora no era posible ajustar las mezclas de secado al aire de poliésteres insaturados y de monómeros copolimerizables, descritas, en los ejemplos de la Patente alemana Acta No. 1.024.654, en forma tan reactiva que pudiesen ser elaboradas con los periodos de elaboración extremadamente cortos de los poliésteres que contienen parafina.
- 5.
10. Sorprendentemente se ha encontrado ahora que por la selección de una determinada mezcla de componentes en la preparación de la mezcla de resinas de poliésteres insaturados según la Patente alemana Acta No. 1.024.654 examinada publicada, ocurre un aumento inesperado de reactividad, el cual es tan grande que ahora deja de ser dudosa la aplicación técnica de mezclas de resinas de poliésteres insaturados de secado al aire y de endurecimiento bajo la acción de luz, en plantas de irradiación con periodos de exposición extremadamente cortos, es decir, con periodos de 2 minutos y menos.
- 15.
20. Constituyen el objeto de la invención mezclas de poliésteres insaturados que contienen radicales de ácido dicarboxílico α, β -insaturados y radicales de éter β, γ -insaturados, y de compuestos monómeros copolimerizables y fotoiniciadores, caracterizadas porque
25. los poliésteres insaturados contienen por lo menos 26 % en peso de radicales de ácido fumárico, por lo menos 10 % en peso de restos de éteres dialílicos de alcoholes polivalentes y por lo menos 22 % en peso de alcoholes mono- o polivalentes conteniendo restos de éteres sa-
- 30.



turados.

Particularmente apropiadas son mezclas de poliésteres de la composición arriba indicada que contienen fotoiniciadores de fórmula general:



10.

en la que R representa un miembro del grupo consistente en hidrógeno, alquilo, arilo, aralquilo, hidroximetilo, X es un miembro del grupo consistente en alquilo, arilo, aralquilo, trimetilsililo e hidrógeno, bajo la condición de que R y X no son simultáneamente hidrógeno, y R¹ y R² representan, independientemente uno de otro, miembros del grupo consistente en hidrógeno, alquilo de bajo peso molecular con 1 a 4 átomos de carbono, metoxi y halógeno.

15.

Como éteres β, γ -insaturados de alcoholes polivalentes han de mencionarse, por ejemplo los éteres dialílicos de trimetilolpropano y glicerina, y como ejemplos de alcanoles saturados conteniendo grupos de éter, pueden citarse, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, así como los éteres monoalquílicos de estos alcoholes.

20.

25.

Además de los radicales de ácido fumárico que eventualmente pueden ser producidos también por transposición de radicales de ácido maléico, en los poliésteres según la invención pueden estar contenidos también otros radicales de ácido, tales como por ejemplo ácido ftálico, ácido adípico, ácido tereftálico, ácido maléico o ácido



tetrahidroftálico. En ésto, sin embargo, ha de prestarse atención a que, con el empleo simultáneo de radicales de ácido carboxílico saturados o aromáticamente insaturados, disminuye en una medida notable la reactividad de la resina de poliéster.

5.

Además, pueden emplearse conjuntamente en una pequeña cantidad, alcoholes libres de grupos éter. Ejemplo de éstos son polialcoholes, tales como etilenglicol, propanodiol-1,2, butanodiol-1,3, butanodiol-1,4-, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita y neopentilglicol.

10.

Por compuestos monómeros copolimerizables han de entenderse los compuestos insaturados usuales en la técnica de poliésteres, con grupos vinilo eventualmente sustituidos en la posición α o con grupos alilo sustituidos en la posición β , tales como por ejemplo estireno, viniltolueno, divinilbenceno, acetato de vinilo, ácido acrílico y sus 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 cianurato de trialilo.

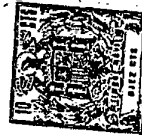
15.

20.

Ejemplos de los iniciadores según la invención (véanse también la Patente alemana Acta No. 1.694.149 y las Patentes belgas Nos. 731.589, 736.606, 736.607, 741.343, 741.341) son los éteres metílico, etílico, sec-butílico, n-propílico, isopropílico, butílico, isobutílico y fenílico de benzoina; éter metílico de α -metilbenzoina, éter etílico de α -fenilbenzoina, éter metílico de α -fenilbenzoina, éter etílico de α -alilbenzoina,

25.

30.



- éter etílico de α -bencilbenzoína, α -hidroximetilbenzoína y éter isopropílico de α -hidroximetilbenzoína, éter isopropílico de α -acetoximetilbenzoína, 4-benzoil-4-fenil-1,3-dioxolano, éter etílico de α -(β -cianoetil)-benzoína, α -(β -carboxietil)-benzoína y éter etílico de α -(β -carboxietil)-benzoína, éteres alquílicos de α -(β -carboxietil)-benzoína y sus sales; éter trimetilsilílico de benzoína, éter trimetilsilílico de α -metilbenzoína, éter trimetilsilílico de α -etilbenzoína, éter trimetilsilílico de α -fenilbenzoína, éter trimetilsilílico de 4,4'-dimetilbenzoína, éter trimetilsilílico de 4,4'-dimetoxibenzoína, éter trimetilsilílico de 4,4'-dimetoxibenzoína.

- Los compuestos o mezclas fotopolimerizables pueden estar estabilizados por adición de iniciadores usuales, tales como p-benzoquinona, hidroquinona, 3-metilpirocatequina o compuestos metálicos, en las cantidades conocidas y pueden contener otros aditivos usuales. En caso dado, pueden emplearse conjuntamente también catalizadores de polimerización, por ejemplo peróxidos, en cantidades de aproximadamente 0,1 % hasta aproximadamente 4 % en peso. Peróxidos apropiados son, por ejemplo perbenzoato de ter-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, particularmente peróxido de metiletilcetona y peróxido de ciclohexanona. Además, el empleo concomitante de peróxidos, particularmente de peróxido de metiletilcetona, es recomendable sobre todo en el caso de que sea deseado excluir insignificantes cambios de color de los productos de endurecimiento que pueden producirse por la acción de luz en la



irradiación, bajo ciertas circunstancias, también en el almacenamiento.

- En combinación con el empleo de peróxidos de cetonas, para un endurecimiento acelerado, pueden agregarse compuestos metálicos, tales como los naftenatos de cobalto, de circonio y de vadio, o quelatos metálicos, tales como acetilacetato de cobalto o de circonio. En la presencia simultánea de peróxidos y de aceleradores metálicos, sin embargo, llega a reducirse la estabilidad de almacenamiento de las masas. Por ésto, es recomendable trabajar, en la producción de revestimientos de lacas, según el llamado método de base activa, en el cual la masa de revestimiento es aplicada a una capa que contiene peróxido provista sobre el objeto o material de base.
- 5.
- 10.
- 15.

- Para la protección de materiales de base sensibles a la luz, por ejemplo, maderas claras, a las masas de moldeo y de revestimiento pueden agregarse pequeñas cantidades de los agentes absorbedores de la luz ultravioleta usuales, sin que sea afectada sustancialmente la reactividad. Además, pueden estar presentes las sustancias vehículo y de relleno usuales, así como agentes productores de tixotropía, tales como fibras de vidrio, fibras sintéticas, ácido silícico y talco, durante la fotopolimerización.
- 20.
- 25.

- Como fuentes de irradiación para la ejecución de la fotopolimerización, pueden utilizarse la luz solar natural o irradiadores de luz artificial cuya emisión está dentro del margen de 250 a 500 m μ , preferiblemente de 300 a 400 m μ . Son apropiadas las lámparas de
- 30.



vapor de mercurio y las lámparas de xenon y de tungsteno. También bajo la irradiación ultravioleta y visible de lámparas de sustancias luminosas de poca energía con una emisión de 300 a 580 $m\mu$, las masas según el invento se endurecen rápido para formar cuerpos configurados y revestimientos casi incoloros.

5.

10.

15.

En la producción de cuerpos configurados a partir de las masas sensibilizadas según el invento, tiene un efecto particularmente ventajoso, el hecho de que, por una irradiación correspondientemente dosificada, las masas puedan ser endurecidas sin el desarrollo de un calor de reacción digno de mencionar, por lo que pueden obtenerse también mayores cuerpos configurados sin grietas. En ausencia de peróxidos y de aceleradores metálicos, en el caso dado, el endurecimiento puede ser interrumpido por oscurecimiento y, después de un almacenamiento de los prepolimerizados así obtenidos, el endurecimiento puede ser terminado en cualquier momento.

Preparación de los poliésteres:

20.

Ejemplo 1a.

25.

Se calientan 2.550 partes en peso de ácido fórmico y 451 partes en peso de propilenglicol-1,2 lentamente a 150°C, debajo del paso de nitrógeno. A esta temperatura, se agregan 1.441 partes en peso de dietilenglicol, 941 partes en peso de éter dialílico de trimetilpropano, 428 partes en peso de éter monobutílico de dietilenglicol y 0,34 partes en peso de hidroquinona.

30.

Se aumenta la temperatura interior por hora en 10° hasta 180°C y se condensa hasta que sea liberado un 98 % del condensado teórico.



- Un buen control del estado de la esterificación permiten también mediciones de la viscosidad y del índice de acidez. Preferentemente se interrumpe la condensación a una viscosidad de 19,5 segundos en el vaso
5. DIN-4 ó a partir de un índice de acidez de 30. El poliéster enfriado hasta 140°C se diluye hasta un 69 % con estireno, se estabiliza con 0,31 partes en peso de hidroquinona y se mezcla al 2,5 % con derivados de benzoina según la invención.
10. Las soluciones así obtenidas de los poliésteres, mediante un estirador de película, son aplicadas en capas de un espesor de 500 μ a vidrio y a una distancia de 8 cm son expuestas a la irradiación de un tubo luminoso superactínico (TLAK 40 vatios de Philips) durante
15. 90 segundos y subsiguiente durante 30 segundos a la irradiación de un quemador de mercurio de alta presión (HTQ 70 cm de Philips). Al cabo de una hora, se determinan las durezas al impacto de péndulo según Albert-Koenig; las mismas son consideradas medidas del endurecimiento
20. del poliéster. Para los diversos fotoiniciadores, las durezas al impacto de péndulo están resumidas en la siguiente tabla.

	<u>Aditivo, calculado sobre forma de entrega (en % en peso)</u>	<u>Durezas al impacto de péndulo en segundos</u>
25.	2,2 α -fenilmercaptopropiofenona	63
	2,2 éter isopropílico de benzoina	107
	2,2 éter sec-butílico de benzoina	102
	2,2 éter etílico de benzoina	102
	2,2 éter ciclohexílico de benzoina	93
30.	2,2 éter etílico de α -alilbenzoina	104



	<u>Aditivo, calculado sobre forma de entrega (en % en peso)</u>	<u>Durezas al impacto de péndulo en segundos</u>
	2,2 éter trimetilsilílico de α -metilbenzoína	100
	2,2 α -metilolbenzoína	105
5.	2,2 éter isopropílico de 4,4'-di metilbenzoína	104

Después de un tiempo total de 120 segundos de exposición a la luz, los revestimientos tienen una superficie resistente a rascaduras y de la dureza de uñas.

10. Ejemplo 1b. (Ejemplo de comparación)

Se disuelve un poliéster insaturado obtenido por condensación de 1.765 partes en peso de anhídrido de ácido maléico, 756 partes en peso de glicol, 405 partes en peso de 1,3-butanodiol y 1.540 partes en peso de éter dialílico de trimetilpropano en presencia de 0,83 partes en peso de hidroquinona, al 70 % en peso de estireno.

15.

Se mezclan 100 partes en peso de la composición resultante y 1 parte en peso de una solución de naftenato de cobalto (al 20 % en peso en tolueno) con 2,2 partes en peso de éter isopropílico de benzoína.

20.

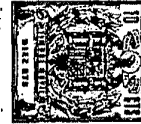
Endureciéndose como en el Ejemplo 1a, se obtienen películas de una resistencia a impactos de péndulo según Albert-Koenig de 22 segundos.

Ejemplo 2.

25. Se calientan a 50°C 2.550 partes en peso de ácido fumárico y 451 partes en peso de propilenglicol-1,2, mientras se hace pasar nitrógeno por encima, en un matraz de cuatro cuellos con agitador, termómetro, entrada para nitrógeno y refrigerador descendente. Se aumenta la

30. temperatura interior por hora en 10°C hasta 150°C y se

401077
-11-



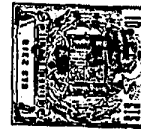
- agregan 1.441 partes en peso de dietilenglicol, 757 partes en peso de éter dialílico de glicerina, 428 partes en peso de éter monobutílico de dietilenglicol y 0,32 partes en peso de hidroquinona. A una temperatura interior en aumento hasta 170°C se condensa hasta alcanzarse una viscosidad de 19,5 segundos en el vaso DIN-4 y un índice de acidez de 32. Se disuelve al 69 % en estireno y se mezcla al 2,5 % con éter isopropílico de benzoina. Subsiguientemente se procede de la manera descrita en el
5. Ejemplo 1g. Se obtiene una película de una dureza al impacto de pendulo según Albert König de 84 segundos.
- 10.

N O T A

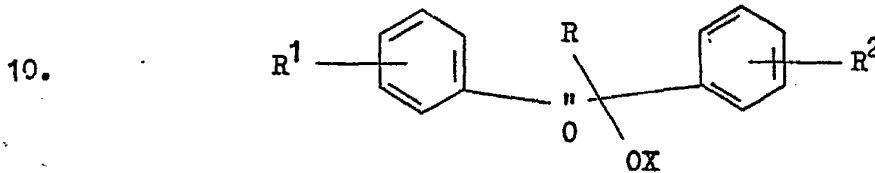
- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica,
15. debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 21 13 998.0
20. de 23 de marzo de 1.971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION
25. DE UNA COMPOSICION FOTOPOLIMERIZABLE; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de una composición fotopolimerizable, a base de poliésteres insaturados que contienen radicales de ácido dicarboxílico

ME



5. β, γ -insaturados y radicales de éter β, γ -insaturados, caracterizado porque comprende mezclar poliésteres insaturados que contienen por lo menos 26 % en peso de radicales de ácido fumárico, por lo menos 10 % en peso de restos de éteres dialílicos de alcoholes polivalente y por lo menos 22 % en peso de alcanoles mono- o polivalentes conteniendo restos de éteres insaturados con compuestos monómeros copolimerizables y fotoiniciadores, de fórmula general:



15. en la que R representa un miembro del grupo consistente en hidrógeno, alquilo, arilo, aralquilo, hidroximetilo; X es un miembro del grupo consistente en alquilo, arilo, aralquilo, trimetilsililo e hidrógeno, bajo la condición de que R y X no son simultáneamente hidrógeno, y R^1 y R^2 representan, independientemente uno de otro, miembros del grupo consistente en hidrógeno, alquilo de bajo peso molecular con 1 a 4 átomos de carbono, metoxi y halógeno.

20. 2.- Procedimiento para la obtención de una composición fotopolimerizable, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 ENE. 1973

25.

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEX
P.º Firmador La Gesta Farma