

1999

Int. Cl.<sup>2</sup> C08G

**CONCEDIDA**

-6 MAYO 1976

PATENTE DE INVENCION

Que por veinte años se solicita a favor de la firma BASF Farben + Fasern Aktiengesellschaft, de nacionalidad alemana, con domicilio en Hammerbrookstr. 75, HAMBURG (Alemania Federal), y que ha de recaer sobre: "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS PROCEDIMIENTOS DE PREPARACION DE MATERIALES DE MOLDEO O DE RECUBRIMIENTO, CONSISTENTES EN POLIESTERES"

\*\*\*\*\*

Memoria Descriptiva

El registro de la Patente de Invención que se solicita tiene por objeto garantizar la explotación exclusiva en todo el territorio nacional y sus posesiones de perfeccionamientos en los procedimientos de preparación de materiales de moldeo o de recubrimiento, consistentes en poliesteres, conforme se describe a continuación.

El invento se refiere a la preparación de materiales de moldeo o de recubrimiento, consistentes en poliésteres, - que son endurecibles bajo la influencia de radiación ultravioleta a efecto de producir recubrimientos a base de resinas de poliésteres no saturadas y compuestos monómeros sin saturar, copolimerizables.

Es conocido activar mediante iniciadores mezclas de resinas de poliésteres sin saturar y compuestos monómeros - polimerizables, a efectos de su reticulación mediante copolimerización. Empleando foto-iniciadores del tipo benzoina, las capas de barniz líquidas copolimerizables pueden ser copolimerizadas y endurecidas con ayuda de radiación ultravioleta, obteniéndose recubrimientos duros, no pegajosos.

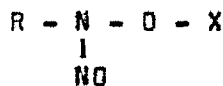
La acción de los foto-iniciadores es específica para el substrato. Como foto-iniciadores del tipo benzoina para la polimerización de masas de moldeo o recubrimiento a base de poliésteres son recomendables: Benzoina y benzoinas  $\alpha$ -sustituidas (patente estadounidense nº 2.722.512), benzoinéteres de alcoholes primarios (patente francesa nº 1.540.589), benzoináteres de alcoholes secundarios (solicitud de patente - alemana publicada y examinada nº 1.694.149) y benzoinariléter (patente estadounidense nº 3.582.487).

El inconveniente principal de los foto-iniciadores - del tipo de benzoinéteres, sobre todo de los alcoholes primarios, estriba en que influyen desfavorablemente en el tiempo límite de almacenamiento, en especial de las masas de moldeo o recubrimiento a base de poliésteres provistas de materias de relleno adicionales. Provocan que los materiales de moldeo y de recubrimiento a base de poliésteres tengan tiempos límites tan cortos de almacenamiento, incluso manteniéndolos en

la oscuridad, que no existe la garantía de que tales materia-  
les puedan ser remitidos con seguridad al consumidor en for-  
me que sean todavía elaborables sin dificultades. Al ser lar-  
gas las vías de transporte y producirse oscilaciones de tem-  
peratura, tiene lugar a veces una gelificación prematura, lo  
que limita el campo técnico de aplicación de estos materia-  
les de recubrimiento.

Ante la natural sorpresa se ha descubierto ahora -  
que después de agregar a los materiales de moldeo o recubri-  
miento a base de poliésteres un estabilizador a emplear con  
forme al invento, aquellos que contienen un foto-iniciador  
del tipo benzoinóter alcanzan una prolongación del tiempo -  
límite de almacenamiento de los materiales de moldeo o de -  
recubrimiento a base de poliésteres, prolongación que puede  
ascender hasta un múltiplo, a pesar de lo cual la fotopolim-  
erización puede llevarse a cabo sin retardo digno de men-  
ción, incluso en capas más gruesas.

El objeto del invento es por consiguiente el empleo  
de N-nitrosahidroxiilaminas y/o sales de estos compuestos, -  
de la fórmula general



en la que R es un radical alifático, aralifático, aromático  
o cicloalifático, y X representa hidrógeno, un metal o un -  
radical amónico, en calidad de estabilizador en materiales  
de moldeo o de recubrimiento a base de poliésteres, que con-  
tengan resinas de poliésteres no saturadas, compuestos monó-  
meros sin saturar copolimerizables, benzoinóteres de alcohó-  
les alifáticos primarios y/o secundarios, eventualmente pe-  
róxidos orgánicos adicionales y compuestos usuales de meta-

las pesados, así como eventualmente adiciones corrientes.

Sustituyentes R muy activos son, por ejemplo, el radical metilo, el isopropilo, el bencilo, el butilo, el ciclohexilo, el ciclooctilo. Como sustituyente X son apropiados, además del hidrógeno, el amonio; por ejemplo, alcoholamónio o cicloalcoholamónio; o metales como, por ejemplo, sodio, potasio, calcio, bario, aluminio, cobre o cinc.

Ventajosamente se emplean N-nitrosodihidroxi-aminas que sean solubles en el material de moldeo o de recubrimiento.

Las N-nitrosodihidroxi-aminas a emplear conforme al invento en calidad de estabilizadores, despliegan sorprendentemente una acción manifiestamente potenciada. Así, por ejemplo, bastan ya adiciones de tan solo 0,01 a 0,2 % en peso, calculadas a base de la receta lista para la elaboración, para aumentar eficazmente la durabilidad hasta un múltiplo, sin reducir la reactividad.

Los materiales de moldeo o de recubrimiento a base de poliésteres, que contengan un derivado de la benzoina, deben contener, con relación al derivado de la benzoina, de 0,005 a 0,4 partes de derivado de la N-nitrosodihidroxi-amina por cada parte de derivado de la benzoina. De manera especialmente preferente se emplean de 0,02 a 0,2 partes de derivado de la N-nitrosodihidroxi-amina por cada parte de derivado de la benzoina.

El empleo adicional de ácido ortofosfórico en los materiales de moldeo o de recubrimiento a base de poliésteres, aumenta considerablemente la acción estabilizante de las N-nitroso-dihidroxi-aminas. Resultados óptimos se consiguen empleando cantidades de entre 0,01 % y 5 % en peso de

ácido ortofosfórico, con preferencia de 0,05 % a 2 % en peso, con relación al peso total de la suma de resinas de poliésteres y monómeros copolimerizables en el material de molde o de recubrimiento a base de poliésteres.

5 El ácido ortofosfórico se agrega a los materiales de moldeo o de recubrimiento a base de poliésteres, por lo general, en la forma concentrada usual en el comercio, por ejemplo, el 80 % u 85 %, y agitando. Ahora bien, pueden emplearse también otras concentraciones de ácido ortofosfórico en  
10 agua o disolventes orgánicos. El empleo adicional de ácido ortofosfórico origina una influenciación ventajosa de la viscosidad de los materiales de moldeo o de recubrimiento a base de poliésteres, de modo que en muchos casos no hay que emplear ya agentes espesantes o tixótopos.

15 Determinadas cargas -tales como, por ejemplo, talco, estearato de cinc- suelen ejercer por lo general una acción negativa con respecto al tiempo límite de almacenamiento. También la humedad transmitida por las cargas reduce el tiempo límite de almacenamiento. Al emplearse las N-nitrosodroxilaminas conforme al invento, se evitan también, de manera sorprendente, los inconvenientes citados anteriormente.  
20 A pesar de las pequeñas cantidades precisas, se eleva eficazmente el tiempo límite de almacenamiento, incluso en presencia de tales cargas.

25 Como es sabido, los poliésteres no saturados son productos de policondensación de ácidos dicarboxílicos no  $\alpha$ -saturados, con polioles. Asimismo pueden estar incorporados - también por condensación ácidos carboxílicos saturados y/o ácidos dicarboxílicos aromáticos. La bibliografía, muy vasta,  
30 que se ocupa de la composición, el empleo y la tecnolo-

gía de las resinas de poliésteres no saturadas, ha sido reco-  
pilada, por ejemplo, en las obras modelo "Polyesters and -  
their applications" (Bjorksten, Tovey, Harker, y Henning, -  
Nueva York, Reinhold Publishing Corporation, 1956) y "Polyes-  
ter Resins" (Lawrence, N.Y., Reinhold Publishing Corporation,  
5 1960).

Compuestos monómeros no saturados copolimerizables  
son por lo general compuestos no saturados que se emplean en  
materiales de moldeo o de recubrimiento a base de poliéster-  
10 res, con preferencia estírol, pero también, por ejemplo,  
α-metilestírol, viniltolueno, éster acrílico y éster meta-  
crílico.

Foto-iniciadoras en el sentido del invento son deri-  
vados de la benzoina, en especial benzoinéteres de alcoholes  
15 alifáticos primarios o secundarios, tales como, por ejemplo,  
benzoin-metiléter, benzoin-etiléter, benzoin-propiléter, ben-  
zoin-butiléter, benzoin-amiléter, benzoin-isopropiléter, ben-  
zoin-isobutiléter.

Catalizadores de la polimerización, tales como, por  
20 ejemplo, peróxidos, pueden eventualmente hallarse presentes  
adicionalmente en cantidades de aproximadamente de 0,1 % a  
4 % en peso. Peróxidos apropiados son, por ejemplo, el butil-  
perbenzoato terciario, el dimetilperóxido, el benzoilperóxi-  
do y el ciclohexanonperóxido.

25 La presencia de peróxidos mejora la adherencia del  
recubrimiento endurecido sobre la base.

En combinación con el empleo de peróxidos, se pueden  
agregar también los aceleradores metálicos corrientes, o ami-  
nas terciarias.

30 Como el período de aplicación de los materiales de

moldeo o de recubrimiento es muy corto en presencia de peróxidos y aceleradores, se suele trabajar también de modo que la superficie a recubrir se dote primeramente de una capa con un material de imprimación que contenga el peróxido, sobre la que luego se aplica el material de moldeo o de recubrimiento a base de poliésteres, que contiene el foto-iniciador. Otro método de trabajo consiste en que el componente que contiene el peróxido, y el componente que contiene el acelerador, así como el foto-iniciador, se pulverizan por separado mediante una pistola pulverizadora para dos componentes. La mezcla de los dos componentes tiene lugar durante el recorrido desde la pistola pulverizadora hasta la pieza de trabajo.

El material de moldeo o de recubrimiento a base de poliésteres puede contener asimismo las adiciones usuales, tal como hidroquinona, así como también parafina, cera o sustancias cerosas.

Los materiales de moldeo o de recubrimiento a base de poliésteres pueden contener a su vez cargas con poco poder cubriente, que no influyan perjudicialmente en el endurecimiento por radiación infrarroja, tales como, por ejemplo, fibras de vidrio, fibras sintéticas, dióxido de silicio, talco, creta, sulfato de bario, espato ligero, caolina.

La adición de parafina, cera o también cargas, tiene lugar en especial en atención a conseguir que los recubrimientos endurecidos no resulten pegajosos. Otra posibilidad de obtener recubrimientos no pegajosos estriba en el empleo de resinas de poliésteres no saturados, en cuya molécula están incorporados grupos alilos.

El endurecimiento se realice mediante luz ultravioleta generada por una lámpara de alta presión de vapor de -

mercurio, una lámpara de baja presión de vapor de mercurio, o una lámpara fluorescente superactínica. El tiempo de irradiación necesario para el endurecimiento completo de los materiales líquidos de moldeo o de recubrimiento a base de poliésteres, depende de la actividad de polimerización de la resina, de la composición y cantidad del foto-iniciador, y de la calidad y cantidad de la energía luminosa, y puede ser ajustado entre pocos segundos y unos cuantos minutos.

Los materiales de moldeo o de recubrimiento obtenidos mediante el empleo conforme al invento de N-nitrosodroxilaminas, sirven para fabricar piezas moldeadas y, en especial, para recubrimientos de barnices.

#### E j e m p l o 1

- 15 A. 65 partes de una resina de poliésteres no saturada, con un índice de acidez de 45 y obtenida mediante la condensación de 2 moles de ácido maleico, 1 mol de ácido ftálico, 1,1 moles de etilenglicol, 2,1 moles de 1,2-propilenglicol, se mezclan con 0,04 partes de hidroquinona y se disuelven en 35 partes de estírol.
- 20 B. Se obtienen en cada caso materiales de moldeo de la composición siguiente:
- 25 32,0 partes de la solución de resina de poliésteres obtenida conforme a A,  
1,0 partes de viniltolueno,  
50,0 partes de sulfato de bario, precipitado,  
8,5 partes de talco, micronizado,  
4,2 partes de mica,  
30 3,0 partes de estearato de cinc,

0,7 partes de un benzoin-éter.

Esta composición se compara con una composición igual, pero que adicionalmente contiene además 0,06 partes de una solución acuosa al 30 % de la sal potásica de la N-nitroso-ciclohexilhidroxilamina. Los materiales de recubrimiento se aplican en cantidades de 100 a 200 g/m<sup>2</sup> sobre un tablero de virutas, y la superficie recubierta se irradia durante 30 segundos con la luz ultravioleta emitida por lámparas de alta presión de vapor de mercurio (HTQ 7 de Philips) desde una distancia de aproximadamente 20 cm. Se dispusieron en cada caso 4 lámparas por metro lineal. En cualquiera de los casos resultó un recubrimiento duro, apto para ser pulido.

Los valores hallados han sido recopilados en la tabla siguiente:

T a b l a

Benzoinéter	N-nitroso-ciclohexilhidroxilamina (sal potásica) (solución acuosa al 30 %)		Tiempo límite de almacenamiento a 54°C Días
	con	sin	
etiléter	+		8
etiléter		+	1
isopropiléter	+		15
isopropiléter		+	3
butiléter	+		10
butiléter		+	1
amiléter	+		10
amiléter		+	1

30

Si se repite el ejemplo 1, con la diferencia de que como benzoinéter se emplea benzoin-isopropiléter y que adicionalmente se incorporan al material de recubrimiento 0,4 partes de ácido ortofosfórico, al 85 % en agua, y 0,06 partes de la sal potásica de la nitrosociclohexil-hidroxilamina, resulta una nueva prolongación del tiempo límite de almacenamiento a 54° C que, de 15 días, pasa a ser de 17 días.

E j e m p l o 2

10 100 partes de una solución de una resina de poliésteres no saturada a base de 65 partes de un poliéster no saturado, con un índice de acidez de 50 y constituido por ácido maleico, ácido o-ftálico y propilenglicol-1, 2, en una proporción molar de 2 : 1 : 3, y de 35 partes de estiroil y 0,01 partes de hidroquinona, se mezclan con 3 partes de benzoin-metiléter. Una parte de esta solución se mezcla con 0,1% de la sal de aluminio de la N-nitroso-N-ciclohexilhidroxilamina, y otra parte, con 0,1 % de la sal de aluminio de la N-nitroso-N-bencilhidroxilamina.

20 De estas soluciones se determina el tiempo límite de almacenamiento (comienzo de la gelificación) bajo exclusión de aire y a 60° C. Los resultados han sido recopilados en la tabla siguiente:

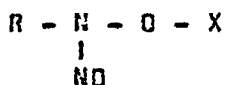
Composición conforme al ejemplo 2	Tiempo límite de almacenamiento a 60° C Días
sin adición de hidroxilamina	1
5 + 0,1 % en peso de la sal de Al. de la N-nitroso-N-ciclohexilhidroxilamina	9
+ 0,1 % en peso de la sal de aluminio de la N-nitroso-N-bencilhidroxilamina	10

10 Se aprecia la mejora del tiempo límite de almacenamiento al emplearse las sales de aluminio de los derivados de la N-nitroso-hidroxilamina.

NOTA DE REIVINDICACIONES

15 Se reivindica como de propio y nueva invención, a favor de la firma BASF Farben + Fasern Aktiengesellschaft, con domicilio en Hammerbrookstr. 75, HAMBURG (Alemania Federal), lo especificado en las siguientes reivindicaciones:

20 1.- Perfeccionamientos en los procedimientos de preparación de materiales de moldeo o de recubrimientos consistentes en poliésteres, caracterizados en que se emplea N-nitrosodihidroxilaminas y/o sales de estos compuestos de la fórmula general



25 en la que R es un radical alifático, aralifático, aromático o cicloalifático, y X representa hidrógeno, un metal o un radical amónico, en calidad de estabilizador en dichos materiales de moldeo o de recubrimiento a base de poliésteres, que contienen resinas de poliésteres no saturados compuestos monómeros sin saturar copolimerizables, benzoinésteres de alcoholes

30

alifáticos primarios y/o secundarios, eventualmente de manera adicional peróxidos orgánicos y compuestos usuales de metales pesados, así como eventualmente cargas usuales.

5 2.- Perfeccionamientos en los procedimientos de preparación de materiales de moldeo o de recubrimiento consistentes en poliésteres, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados porque a los materiales de moldeo o de recubrimiento a base de poliésteres se les agrega adicionalmente ácido ortofosfórico.

10 3.- Perfeccionamiento en los procedimientos de preparación de materiales de moldeo o de recubrimiento consistentes en poliésteres, de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizados porque los materiales de moldeo y de recubrimiento a base de poliésteres contienen adicionalmente ácido ortofosfórico en cantidades de 0,01 % a 5 % en peso, con preferencia de 0,05 % a 2,0 % en peso, con relación al peso total de las resinas de poliésteres y de los monómeros copolimerizables en el material para emplastecer.

15 4.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS PROCEDIMIENTOS DE PREPARACION DE MATERIALES DE MOLDEO O DE RECUBRIMIENTO, CONSISTENTES EN POLIESTERES"

20 Tal y como se deja descrito en la memoria precedente, que consta de doce hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

25

Madrid, 15 de Noviembre de 1.974

P.A. de BASF Farben + Fasern Aktiengesellschaft

Victor Gil Vega

