



P.- 53.122

Int. Cl.: <u>C08J, C08L</u>

T. LG/8e

MEMORIA DESCRIPTIVA

412367

para solicitar PATENTE DE INVENCIÓN .por 20 años

a nombre de REICHHOLD-ALBERT-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

con domicilio en Iversstrasse 57, 2 Hamburgo 70, República Federal Alemana.

por: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE PIEZAS MOLDEADAS POR ENDURECIMIENTO DE RESINAS SINTETICAS POR MEDIO DE RADIACIONES IONIZANTES" (Clase Internacional C08f)

25.1.73

412367



El presente invento concierne a un procedimiento de fabricación de piezas moldeadas de resina sintética endurecida mediante radiaciones ionizantes y a los productos obtenidos por la puesta en práctica de dicho procedimiento.

5 Es sabido reticular resinas sintéticas insaturadas sometién-
dolas a haces de electrones. El inconveniente de los procedimientos actualmente conocidos es la dosis relativamente grande de radiaciones que debe ser aplicada para reticular una cantidad determinada de resina. Para reducir esta proporción entre
10 la dosis de radiaciones y la velocidad de endurecimiento y llegar de este modo a un grado de eficacia más elevado, se ha propuesto aumentar la proporción de insaturación en la resina sintética así como la cantidad de monómero insaturado que se añade. Por ejemplo, es sabido esterificar resinas epoxídicas, obtenidas
15 a partir de difenilolpropano y epiclorhidrina, con ácidos carboxílicos insaturados, en particular con ácido acrílico o ácido metacrílico, y endurecer la solución de este éster en un monó-
mero copolimerizable que sea preferiblemente un éster de uno de
20 los ácidos antes citados. No obstante, también en este caso es necesaria una fuerte dosis de radiaciones, por ejemplo de 15 a 40 Mrad. por gramo de resina, si se efectúa el endurecimiento con haces de electrones.

Se ha descubierto ahora, de manera sorprendente, que en comparación con las resinas hasta ahora utilizadas puede disminuirse en más de diez veces la dosis de radiaciones necesaria
25

412367

-6



73

para el endurecimiento y, al mismo tiempo, mejorar considerablemente las características de las películas endurecidas y las características técnicas interesantes para la aplicación de las soluciones de resina, si se hace reaccionar
5 dicetena con al menos una sustancia que contiene enlaces polimerizables y escogida en el grupo constituido por (A) las resinas sintéticas y (B) los monómeros polimerizables para formar un derivado con grupos de éster acetoacético, y se hace reaccionar éste con un compuesto de un metal para formar un complejo de quelatación, si se incorpora en la mezcla,
10 siempre que ya no se encuentre ya en ella, el otro componente (A) o (B), y si se añaden eventualmente otros aditivos usuales y si se endurece la mezcla para formar piezas moldeadas, mediante radiaciones ionizantes, conteniendo grupos hidroxilo
15 uno al menos de los componentes (A) y (B).

A este efecto

a) o bien se puede transformar en un derivado con grupos de éster acetoacético, mediante un compuesto escogido en el grupo constituido por dicetena y sus derivados de sustitución, una resina sintética que contiene enlaces polimerizables, y transformar este derivado con grupos éster acetoacético, por tratamiento con un compuesto metálico, en un complejo de quelatación:
20

b) o bien transformar primero en un quelato, por
25 tratamiento con un compuesto metálico, un producto obtenido

412367



por reacción de un monómero copolimerizable y que contiene grupos hidroxilo con un compuesto escogido del grupo constituido por dicetena y sus derivados de sustitución, y mezclar a continuación con este quelato una resina sintética
5 que contiene enlaces polimerizables;

c) o también mezclar en primer término una resina sintética que contiene enlaces polimerizables con un monómero copolimerizable que contiene grupos hidroxilo, hacer reaccionar esta mezcla con un compuesto escogido del grupo constituido por dicetena y sus derivados de sustitución y hacer
10 reaccionar seguidamente este producto de reacción con un compuesto metálico para formar un complejo de quelatación; y

mediante radiaciones ionizantes, endurecer a la forma de piezas moldeadas o bien este complejo de quelatación según a) o c) , o bien esta mezcla obtenida según b), uno y otra
15 con incorporación de otros componentes escogidos del grupo constituido por (B) un comonómero y (C) y comonómero en combinación con aditivos usuales, conteniendo grupos hidroxilo la resina sintética con enlaces polimerizables (y/o el comonómero). Preferentemente, es la resina sintética la que contiene
20 los grupos hidroxilo. El compuesto metálico utilizado es, preferentemente, un compuesto de un metal polivalente.

Las resinas así modificadas pueden ser endurecidas por una dosis de radiaciones que no llegan más que a 0,25 hasta
25 5 Mrad, mientras que, para la reticulación de las resinas de partida, sería necesario aplicar una dosis de radiaciones de

25.1.73

412367



10 a 15 Mrad. Las soluciones de estas resinas presentan pequeñas viscosidades y una notable aptitud, doble de la de las resinas precedentes, para la absorción de pigmentos. Bajo el término de "piezas moldeadas", se entienden especialmente las películas de pinturas y barnices. Estas películas endurecidas presentan un brillo muy intenso, una superficie perfectamente lisa, una buena resistencia al calor (hasta a 150°C), son de color claro, notablemente elásticas y resistentes a los disolventes. Para las láminas que son endurecidas bajo atmósfera de gas inerte, por ejemplo nitrógeno, es particularmente notable la resistencia al rascado. Dado que las otras características son igualmente muy satisfactorias, es generalmente innecesario un tratamiento ulterior de su superficie.

Las medidas propuestas son particularmente valiosas en el caso de barnices, a saber de productos a los que no se han añadido pigmentos, y en el caso de pinturas cuyos pigmentos son pigmentos orgánicos. Si se endurecen con haces de electrones tales barnices o pinturas, a base de poliésteres insaturados y aplicados sobre soportes metálicos, se produce normalmente, en la superficie de contacto entre la pintura y el metal, un endurecimiento suplementario que entraña una pérdida de adherencia. Las resinas preparadas de acuerdo con el invento carecen de este inconveniente.

Entre las resinas sintéticas insaturadas, que contienen preferentemente grupos hidroxilo y son convenientes para la pue-

412367



5 ta en práctica del invento, pueden mencionarse por ejemplo
poliésteres que contienen enlaces polimerizables, preferen-
tamente poliésteres que contienen grupos hidroxilo y forma-
dos a partir de ácidos policarboxílicos y que incluso pueden
contener hasta 25 equivalentes por cien de ácidos monocarbo-
xílicos (en particular de los que llevan dobles enlaces eti-
lénicos polimerizables), y de un exceso de polioles. El ca-
rácter insaturado de estas resinas proviene normalmente de áci-
dos dicarboxílicos tales como ácido maleico, ácido fumárico,
10 ácido itacónico, ácido citracónico o ácido mesacónico; no
obstante, este carácter insaturado puede ser también conferi-
do por componentes de polioles apropiados, tales como buteno-
 $\Delta^{2,3}$ -diol- 1,4,0, en particular, con ácidos monocarboxíli-
cos que contienen grupos vinilo, tales como ácido crotonico o,
15 sobre todo, ácido acrílico o ácido metacrílico. Estas resinas
sintéticas insaturadas pueden presentar, por cada grupo de al-
cohol esterificado, uno o varios dobles enlaces y, preferente-
mente, dos.

20 El componente de ácido puede contener también ácidos
carboxílicos que no comprenden ningún enlace polimerizable, por
ejemplo ácido ortoftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico,
ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico
o productos hexahidrogenados de los ácidos orto-, iso- o tere-
ftálicos, el ácido endometilentetrahidroftálico o el ácido
25 endometilhexahidroftálico, los diversos ácidos tricloroftáli-

412367



cos o tetracloreftálicos o el ácido hexacloroendometilente-
trahidroftálico. Si se utilizan ácidos que contienen halóge-
nos, éstos pueden emplearse en una cantidad tal que la resina
no sea combustible. En calidad de ácidos monocarboxílicos
5 pueden mencionarse por ejemplo ácidos grasos naturales o sín-
téticos y que contienen 6 a 24 átomos de carbono. Hidroxiáci-
dos, que por lo tanto son bifuncionales, tales como ácido hi-
droxiesteárico o ácido ricinoleico eventualmente en forma de
mezclas tales como los ácidos grasos del aceite de ricino,
10 pueden igualmente ser incorporados en la molécula del poliés-
ter. Asimismo pueden utilizarse también productos de reacción
por adición, con resinas epoxídicas, de ácidos monocarboxíli-
cos con doble enlace etilénico y polimerizables, por ejemplo
los ya citados, productos de reacción por adición de anhídri-
15 dos de ácidos carboxílicos insaturados polimerizables, por ejem-
plo ácidos carboxílicos tales como los antes citados, siempre
que formen anhídridos, con polioles de peso molecular relativa-
mente elevado, tales como goma laca o productos de oxalcohila-
ción de celulosa, novolacas, resoles, productos de esterifica-
20 ción, que contienen grupos hidroxilo, ácidos monocarboxílicos
insaturados polimerizables, por ejemplo ácidos tales como los
antes citados, con goma laca o productos de oxalcoholación de
novolacas o resoles.

Siempre que sean necesarios polioles para la prepara-
25 ción de los productos antes citados, es conveniente tomaren con-

412367



sideración sobre todo los productos usuales para la preparación de los poliésteres insaturados, tales como etilén-glicol, dietilén-glicol, tristilén-glicol, propilén-1,2-glicol, propanodiol.- 1,3, los diversos butanodíoles, pentanodíoles o hexanodíoles tales como butanodiol-1,3, butanodiol-1,4 o dimetil-2,2-propanodiol-1,3, etil-2-butil-2-propanodiol-1,3, dimetilol-1,4-ciclohexano, buteno- $\Delta^{2,3}$ -diol-1,4, bisfenoles hidrogenados, por ejemplo p,p'-dihidroxidifenilpropano hidrogenado o sus homólogos, alcoholes, al menos trivalentes y parcialmente esterificados o acetalizados, que preferentemente, lo están de tal modo que todavía contienen dos grupos hidroxilo libres, por ejemplo glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, hexanotriol o pentaeritrita, parcialmente esterificados o acetalizados. Los radicales fijados en forma de acetales o en forma de éteres pueden ser por ejemplo radicales saturados o radicales olefínicamente insaturados en los cuales el átomo de oxígeno del éter o del acetal está fijado a un átomo de carbono alifático y que contienen hasta 10 y, preferentemente, 3 a 7 átomos de carbono. Naturalmente conviene hacer observar que políoles al menos trivalentes no deben ser incorporados más que en cantidades limitadas y en general que no lleguen más que hasta 20 equivalentes por cien de los políoles divalentes. Ocurre lo mismo con los ácidos trivalentes y con su proporción con relación a los ácidos divalentes.

Las resinas sintéticas antes citadas pueden ser hechas reaccionar tal como están, preferentemente en fase líquida, con

41236Z



- 6 MAR 1970

dicetena o uno de sus productos de sustitución, por ejemplo una alcoholcetena dimerizada, tal como estearilcetena dimerizada. Se utiliza ventajosamente una solución de la resina en monómeros copolimerizables. Estos monómeros pueden ser añadidos, eventualmente en combinación con aditivos usuales, en cualquiera de las etapas que preceden al endurecimiento, de manera que al menos una reacción efectuada antes del endurecimiento lo sea en presencia de un disolvente. Entre tales monómeros pueden mencionarse, por ejemplo, ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico, así como ésteres alcohólicos, tales como acrilatos o metacrilatos de metilo, de etilo, de propilo, de n-butilo, de sec-butilo, de ter-butilo, de isobutilo, de amilo, de hexilo, de octilo o de alilo, itaconato de dialilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, acetato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, itaconato de dialilo, succinato de dialilo, adipato de dialilo, azelato de dialilo, sebacato de dialilo, ftalato de dialilo y cianurato de trialilo. Igualmente pueden utilizarse otros monómeros usuales tales como estireno, los diferentes viniltoluenos, alfa-metilostireno, alfa-cloroestireno, vinilpirrolidona, acrilonitrilo, así como monómeros que contienen grupos hidroxilo y tales como productos de reacción por adición de óxidos de alcoholeno, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno u óxido de estireno, con ácidos monocarboxílicos polimerizables, en particular



con ácido acrílico o con ácido metacrílico. Si se utilizan estos monómeros que contienen grupos hidroxilo, puede producirse simultáneamente una reacción de estos grupos hidroxilo con dicetena o sus productos de sustitución. En el caso de la utilización de tales monómeros, el grupo de éster acetoacético, sustituido o no, puede también ser introducido en la resina solamente por intermedio de estos grupos, a través de la polimerización.

El índice de hidroxilo del sistema que contiene grupos hidroxilo es en general al menos igual a 10. Se encuentra situado ventajosamente entre 20 y 500 y, preferentemente, entre 40 y 300.

La reacción con la dicetena o uno de sus productos de sustitución se efectúa en presencia de catalizadores apropiados tales como aminas, por ejemplo aminas terciarias, sales metálicas, por ejemplo sales de ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos, por ejemplo ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos alifáticos, saturados o con doble enlace etilénico, o aromáticos, o ácidos sulfónicos, intercambiadores de iones ácidos o básicos, en general a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y 120°C y, preferentemente, entre 35 y 80°C, y bajo una presión igual o superior a la presión atmosférica. Catalizadores apropiados son, por ejemplo, acetato de sodio, estearato de zinc, propionato de calcio, y trialcóhilaminas o triarilaminas tales co-

412367

-6



mo trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina y trife-
nilamina. Se prefiere efectuar la reacción en presencia de
cantidades catalíticas de aminas y/o de sales metálicas de
ácidos orgánicos.

5 Pueden modificarse dentro de amplios límites las
proporciones relativas entre los grupos hidroxilo y la dice-
tena. No obstante, se recomienda emplear un exceso de apro-
ximadamente 10% de grupos hidroxilo, con el fin de que la
dicetena o su producto de sustitución sea fijada cuantitati-
10 vamente. El número de grupos de éster acetoacético (eventual-
mente sustituido) que así se forman es por lo tanto al menos
igual al valor que se puede calcular a partir de la disminu-
ción del índice de hidroxilo. No obstante, es ventajoso fi-
jar moléculas de dicetena en un número al menos suficiente
15 para que el índice de hidroxilo del producto de partida sea
reducido en al menos 5 y, preferentemente, en al menos 15.

No es necesario que todos los grupos de éster ace-
toacético sean fijados químicamente a la resina. Puede, por
ejemplo, efectuarse la reacción con el enolato metálico del
20 éster acetoacético de un metal polivalente y fijado con va-
rios grupos de éster acetoacético. Puede igualmente aumen-
tarse el contenido de grupos de éster acetoacético (even-
tualmente sustituido) añadiendo antes, durante o después
de la adición del componente metálico, acetoacetato de alco-
25 hilo tal como está o de antemano, bajo forma de un compuesto

412367



con el componente metálico o de un derivado, con grupos de éster de acetoacético, de un monómero copolimerizable. En lugar del acetoacetato de alcohol, es posible igualmente añadir otros compuestos formadores de quelatos, tales como por ejemplo glioxima, metilolfenol o acetilacetona. Es solamente necesario que, por una parte, las cantidades mínimas antes citadas de grupos de éster acetoacético (eventualmente sustituido) estén incorporadas químicamente y, por otra parte, que el producto de reacción que contenga un metal presente todavía el carácter de una resina.

La transformación en quelato se efectúa a una temperatura comprendida entre 0 y 120°C y, preferentemente, entre 10 y 60°C. Dado que ciertos metales pueden afectar la estabilidad del sistema polimerizable, se recomienda en general efectuar la reacción a una temperatura lo más pequeña que sea posible y, por consiguiente, preferentemente a la temperatura ambiente. Por la misma razón, puede ser oportuno no añadir el componente metálico más que inmediatamente o algunos días antes de la reticulación con las radiaciones ionizantes.

El compuesto metálico es preferentemente un compuesto incoloro de un metal polivalente. Este componente puede ser por ejemplo un compuesto de magnesio, calcio, zinc, estaño, plomo, aluminio o titanio. Para aplicaciones especiales, pueden utilizarse igualmente metales que den lugar a productos coloreados o metales particularmente pesados, tales como cobre, cobal-



to, plomo y plata. Las valencias de los metales polivalentes son satisfechas en general, al menos parcialmente, por la formación del quelato. Por ejemplo, pueden tenerse allí de 0,3 a 1 equivalentes de metal por grupo de éster acetoacético. No obstante, no se ha de recomendar en general un exceso. Como componente metálico pueden utilizarse compuestos metálicos solubles, preferentemente alcoholatos de monoalcoholes alifáticos que comprenden, por ejemplo, 1 a 6 átomos de carbono, tales como metilatos, etilatos, propilatos y butilatos de metales tales como, por ejemplo, aluminio, titanio, magnesio y zinc.

El endurecimiento se efectúa con radiaciones ionizantes, ricas en energía, preferentemente con haces de electrones acelerados con 100.000 a 500.000 eV, y este endurecimiento, dependiendo de la constitución de la resina, necesita dosis comprendidas entre 0,25 y 5,0 Mrad. Pueden fabricarse piezas moldeadas de cualquier género, eventualmente con incorporación de aditivos usuales tales como materiales de carga, por ejemplo talco, sílice, polvo de roca, piedra caliza triturada, fibras minerales tales como fibras de vidrio o de amianto, lana mineral, fibras de celulosa tales como serfín de madera u otros productos análogos. No obstante, la aplicación principal concierne al sector de los productos de revestimiento, preferentemente a los de las tintas de imprenta, de las pinturas, de los enlucidos y productos para capas intermedias de.



barniz. Las resinas sintéticas de acuerdo con el invento pueden encontrarse igualmente bajo o entre otras capas de pintura o de otros productos, por ejemplo como adhesivos, siempre que las capas que los recubren o los productos aplicados permitan, por su espesor, por su estructura, o por su grado de dispersión, a los haces de electrones pasar con la intensidad necesaria para la reticulación.

Incluso en presencia de aire, el endurecimiento conduce a superficies relativamente resistentes al rascado. No obstante, se puede mejorar considerablemente la resistencia al rascado reemplazando el aire, al menos en su mayor parte, por un gas inerte.

Los siguientes ejemplos, lo limitativos, permitirán comprender bien el modo en que se puede llevar a la práctica el invento. Salvo indicación en contrario, las partes indicadas son partes en peso. El manantial de haces de electrones utilizado para el endurecimiento se encuentra bajo una tensión de aceleración de 360 KV.

Ejemplo 1.

Se calientan a 100°C 400 partes de una resina epoxídica, obtenida a partir de difenilolpropano y epiclorhidrina, y con un índice de epóxido de 8,2, con 120 partes de ácido acrílico, 0,66 partes de hidroquinona y 1,33 partes de dimetilanilina hasta que, después de 7 horas, el índice de acidez llegue a 4,0. Entonces se añaden 133 partes de acrilato de etilo. Se

412367



forma una solución de una resina de éster insaturada, con una viscosidad de 800 cP a 20°C.

A la temperatura ambiente se añaden a esta solución 4 partes de dimetilanilina y se agita durante una hora. Luego se añaden gota a gota a la solución, a 50°C y agitando, 31 partes de dicetena. En el curso de esta adición, la temperatura no debe exceder de 60°C. Cuando está terminada la adición de la dicetena, se mantiene la carga durante 30 minutos más a 50°C y luego se deja enfriar a la temperatura ambiente. Con un contenido de materias sólidas de 81,3%, la solución así obtenida presenta a 20°C una viscosidad de 1200 cP.

Se remueven 100 partes de esta solución, durante 15 minutos a la temperatura ambiente, junto con 14 partes de una solución al 30% de metilato de zinc en metanol anhidro. Se deja reposar durante dos horas a la temperatura ambiente. La solución presenta un contenido de materias sólidas de 78,8% y, a 20°C, una viscosidad de 240 cP que no se modifica ya durante las 24 horas que siguen.

Se recubren con esta solución chapas para el ensayo según Erichsen (norma alemana DIN 53.156), en un espesor de película húmeda de 100 micras y, después de secado al aire durante cuatro minutos, se endurece bajo atmósfera de nitrógeno con una dosis de radiaciones de 3 Mrad. Las películas presentan una superficie exenta de defectos y resistente al rascado. El ensayo de cuadrículado según la norma alemana DIN 53.151 muestra

412367



que la adherencia de estas películas es notable. En el ensayo de embutición según Erichsen se obtiene un valor de 6,9. Las películas no experimentan ninguna modificación si se las somete durante 5 minutos a la acción de la acetona o durante 24 horas a la acción del xileno.

Ejemplo 2.

Se remueven durante 15 minutos, a la temperatura ambiente, 100 partes de la solución, obtenida según el Ejemplo 1 por reacción con dicetena, con 8,8 partes de una solución al 50% de triisopropilato de aluminio en tolueno anhidro. Después de reposar durante dos horas, la solución presenta a 20°C una viscosidad de 1950 cP que no se modifica ya prácticamente durante las 24 horas que siguen. Se diluye la solución con 25 partes de diacrilato de etilén-glicol y se la transforma en un material de enlucido tratándola en un mezclador con 100 partes de dióxido de titanio del tipo RN 59,60 partes de greda triturada, 30 partes de talco y 50 partes de caolín. Se aplica este material de enlucido sobre planchas de madera de haya, con un espesor de capa comprendido en promedio entre 50 y 400 micras, y se endurece con una dosis de radiaciones de 0,5 Mrad. Entonces la superficie puede ser sometida a amolada.

Ejemplo 3.

Se remueven durante 15 minutos, a la temperatura ambiente, 100 partes de la solución, obtenida según el Ejemplo 1 por reacción con dicetena, con 30,5 partes de una solución al 50% de tri-n-butilato de aluminio en butanol anhidro y que ha sido tra-

412367 - 6



tada previamente con acetoacetato de etilo, a razón de 1,5 moles de éste por mol de butilato de aluminio. Después de un reposo durante dos horas, la solución se ha hecho transparente, y presenta un contenido de materias sólidas de 75% y, a 20°C, una viscosidad de 850 cP, que ya no se modifica prácticamente en el curso de las 24 horas que siguen. Por incorporación de 9 partes de acrilato de etilo, se reducen el contenido de materias sólidas a 70% y la viscosidad a 350 cP.

En un molino para pinturas, se trituran dos veces 100 partes de la solución así obtenida con 12 partes del colorante de pigmento "rojo permanente FGH" (producto fabricado y vendido por la sociedad Farbwerke Hoechst AG.) y se aplica esta pintura, en un espesor de película húmeda de 100 micras, sobre chapas para el ensayo según Erichsen. Después de 4 minutos de secado al aire, se endurecen las películas, bajo atmósfera de nitrógeno, con una dosis de radiaciones de 1 Mrad. Las películas así endurecidas presentan una superficie exenta de defectos y resistente al rascado. El ensayo de cuadrículado según la norma alemana DIN 53.151 muestra que es perfecta la adherencia de estas películas. En el ensayo de embutición según Erichsen se obtiene un valor de 6,4. Por acción de la acetona durante 5 minutos o por acción del xileno durante 24 horas, las películas no experimentan ninguna modificación.

Ejemplo 4.

Procediendo de la manera indicada en el Ejemplo 1, se

412367



-6 MAR. 1973

tratan 700 partes de una resina epoxídica (a base de difenilol-
propano y de epíclorhidrina y con un índice de epóxido de 5,2),
130 partes de ácido acrílico, 1 parte de hidroquinona y 2 partes
de dimetilanilina hasta que la carga presente un índice de acidez
5 de 7. Se añaden entonces 230 partes de metacrilato de metilo y
se obtiene una solución de la resina de éster insaturada cuya
viscosidad a 20°C es de 2.200 cP.

Procediendo de la manera descrita en el Ejemplo 1, se
trata primero esta solución con 13 partes de dimetilanilina y a
10 continuación se hace reaccionar con 57 partes de dicetena. Se
remueven durante 15 minutos 100 partes de la carga total con 45
partes de una solución al 50% de tri-n-butilato de aluminio en
butanol anhidro, habiendo sido tratada previamente esta solución
con acetoacetato de etilo, a razón de 2 moles de éste por mol de
15 butilato de aluminio. Después de un reposo de dos horas la solu-
ción presenta un contenido de materia s s lidas de 72,8% y, a
20°C, una viscosidad de 920 cP, que no se modifica ya prácticamen-
te en el curso de las 24 horas que siguen.

Se aplica esta solución en forma de una película, cuyo
20 espesor al estado húmedo es de 400 micras, sobre placas de un
polímero ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) y se endurece
inmediatamente, bajo atmósfera de nitrógeno, con una dosis de
radiaciones de 2 Mrad. La superficie de las películas así obte-
nidas no presenta ningún defecto y es resistente al rascado. Se
25 comprueba que la adherencia entre el barniz así endurecido y el

412367 -6



polímero ABS es mayor que la resistencia del polímero propiamente dicho, incluso si la muestra es sometida a temperaturas de -40 a -50°C .

Ejemplo 5.

5 Se ponen en ebullición a reflujo, bajo agitación, durante ocho horas, 1380 partes de fenoxietanol, 800 partes de una solución acuosa al 30% de formaldehído y 400 partes de ácido para-toluensulfónico. Entonces se disuelve la resina en una mezcla de 2000 partes de butanol y 100 partes de tolueno, se elimina por
10 decantación la fase acuosa y se lava tres veces con agua destilada. Después de eliminación, por destilación en vacío hasta una temperatura final de 230°C , del disolvente y de las materias primas que no han reaccionado, se obtienen 1200 partes de una resina
15 sintética que contiene grupos hidroxilo y con un peso molecular medio de 1.800. El punto de fusión de esta resina es de 80°C y su índice de hidroxilo es de 370.

 Se funden 600 partes de esta resina, se les añaden 250 partes de anhídrido maleico y se calienta a 130°C . Al cabo de dos horas se añaden 4 partes de difenilmetilamina y se disuelven en
20 400 partes de estireno que previamente ha sido estabilizado por adición de 2 partes de ter-butyl-hidroquinona. Se enfría hasta aproximadamente 60°C , se añaden 145 partes de óxido de propileno y se calienta en recipiente cerrado a 120°C hasta que el contenido de epóxido de la mezcla de resinas se haya hecho igual a
25 cero, (lo cual indica que ha sido consumido todo el óxido de



propileno), y se enfría. Se obtienen 1400 partes de una resina que presenta un índice de acidez de 4, un índice de hidroxilo de 160, un contenido de materias sólidas de 73% y una viscosidad de 3000 cP a 20°C. Se calienta la carga a 60°C y, agitando, se incorporan en ella 20 partes de difenilmetilamina. Al cabo de una hora se introducen gota a gota, en 30 minutos, 67 partes de dicetena. Se mantiene la carga durante 30 minutos más a 80°C, y luego se enfría a la temperatura ambiente.

Se remueven durante 15 minutos 100 partes de esta resina con 40 partes de una solución al 50% de tri-n-butilato de aluminio en butanol anhidro, habiendo sido tratada previamente esta solución con acetoacetato de etilo, a razón de 2 moles de éste por mol de butilato de aluminio. Después de un reposo de dos horas, la solución, que se ha vuelto transparente, presenta un contenido de materias sólidas de 70% y, a 20°C, una viscosidad de 1.430 cP que prácticamente ya no se modifica en el curso de las 24 horas que siguen. Se aplica esta solución, en forma de una película cuyo espesor al estado húmedo es de 200 micras, sobre placas de vidrio y se endurecen estas películas con una dosis de radiaciones de 5 Mrad. Las películas así tratadas son tenaces y elásticas y presentan una superficie exenta de defectos. No experimentan ninguna modificación bajo la acción de la acetona durante dos minutos o bajo la acción del xileno durante tres horas.

Ejemplo 6.

Procediendo de la manera descrita en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar 700 partes de una resina epoxídica (a base de difenilolpropano y epíclorhidrina, con un índice de epóxido de

412367



5,2) , 130 partes de ácido acrílico 1 parte de hidroquinona y 2 partes de dimetilánilina hasta que la carga presente un índice de acidez de 7. Se añaden entonces 230 partes de metacrilato de metilo y se obtiene una solución de la resina de éster insaturada que presenta, a 20°C, una viscosidad de 2.200 cP. A esta solución se añaden, a la temperatura ambiente, 145 partes del producto de reacción del acrilato de hidroxí-2-propilo con dicetena y, de este modo, la viscosidad a 20°C es llevada a 430 cP.

10 Se remueven, durante 15 minutos, 115 partes de la carga total con 45 partes de la solución al 50% de tri-n-butilato de aluminio en butanol anhidro, habiendo sido tratada previamente esta solución con acetoacetato de etilo, utilizado a razón de 2 moles por mol de butilato de aluminio. Después de 15 reposar durante dos horas, la solución presenta un contenido de materias sólidas de 76% y una viscosidad de 480 cP que prácticamente ya no se modifica en el curso de las 24 horas que siguen.

Se aplica y endurece la solución procediendo de la manera descrita en el Ejemplo 4. Los resultados de endurecimiento son prácticamente idénticos.

Ejemplo 7.

Sobre un soporte o sustrato de politetrafluoretileno se cuele, en una capa de 100 micras de espesor, la solución de resina de éster insaturada preparada según el Ejemplo 4 y se 25



endurece la capa por irradiación, de la manera indicada en el Ejemplo 4. Se obtiene una lámina independiente, de 1 metro de anchura,

Ejemplo 8.

5. Se calientan a 100°C, 400 partes de una resina epoxídica (preparada a partir de difenilolpropano y epiclorhidrina y con un índice de epóxido de 8,2) con 120 partes de ácido acrílico, 0,66 partes de hidroquinona y 1,33 partes de dimetilanilina hasta que, después de siete horas, el índice de acidez sea de
10 4,0. Se añaden entonces 145 partes de acrilato de hidroxietilo. Se obtiene una solución de una resina de éster insaturada que presenta a 20°C una viscosidad de 950 cP.

Se trata esta solución, de la manera indicada en el Ejemplo 1, con 31 partes de dicetena. El producto obtenido pre-
15 senta un contenido de materias sólidas de 80,5% y, a 20°C, una viscosidad de 1.340 cP.

Trabajando de la manera indicada en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar 100 partes de la solución así obtenida con 14
20 partes de una solución al 30% de metilato de zinc en metanol anhidro. La solución obtenida presenta un contenido de materias sólidas de 77,9% y, a 20°C, una viscosidad de 370 cP que ya no se modifica prácticamente en el curso de las 24 horas que siguen.

Procediendo según el Ejemplo 1, se endurece esta solución con haces de electrones. Las películas obtenidas no se dis-
25 tinguen de las que se obtienen en el Ejemplo 1.

412367

-6



Ejemplo 9.

Al producto de reacción descrito en el Ejemplo 1 y con un índice de acidez de 4,0, se añaden 74 partes del producto de la reacción de dicetena con acrilato de beta-hidroxietilo (es decir 74 partes del acetoacetato del acrilato de beta-hidroxietilo) y 93 partes de acrilato de etilo. Se obtiene una solución de una resina de éster insaturada y cuya viscosidad a 20°C es de 876 cP.

Se remueven durante 15 minutos, a la temperatura ambiente, 100 partes de esta solución con 8,8 partes de una solución al 50% de triisopropilato de aluminio en tolueno anhidro. Después de reposar durante dos horas, la solución presenta a 20°C, una viscosidad de 1.340 cP que ya no se modifica prácticamente en el curso de las 24 horas que siguen.

Se aplica esta solución sobre placas de vidrio, en forma de una película cuyo espesor al estado húmedo es de 100 micras, y se endurece esta película con una dosis de radiaciones de 3 Mrad. Las películas así obtenidas presentan una superficie exenta de defectos, resistente al rascado y que no experimenta ninguna modificación en el curso de una exposición durante dos minutos a la acción de la acetona o de una exposición durante tres horas a la acción del xileno.

Ejemplo 10.

En 150 partes de una solución al 50% de triisopropilato de aluminio en tolueno anhidro se introducen gota a gota, a la temperatura ambiente y agitando, 185 partes del producto de la

412367



reacción del acrilato de beta-hidroxietilo con dicetena. Después de agitar durante dos horas a la temperatura ambiente, se obtiene una solución del quelato de aluminio de este producto de reacción.

5 Se mezclan cuidadosamente, por removido, 20 partes de este quelato de aluminio con 100 partes de la solución, preparada según el Ejemplo 1, de la resina de éster insaturada en acrilato de etilo.

10 Se aplica sobre placas de vidrio, en forma de una película cuyo espesor al estado húmedo es de 100 micras, la solución así obtenida y se efectúa el endurecimiento con una dosis de radiaciones de 3 Mrad. Las películas así obtenidas son correspondientes a las que se describen en el Ejemplo 9.

15 La presente solicitud que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, el 11 de marzo de 1972, bajo el número P 22 11.950.2, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

REIVINDICACIONES

25

Los puntos de invención propia y nueva que se presen-

25.1.73

- 24 -

412367-6



tan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de In-
vención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en
la reivindicaciones siguientes:

1^a.- Procedimiento de fabricación de piezas moldeadas por endurecimiento de resinas sintéticas por medio de radiaciones ionizantes, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar un compuesto escogido del grupo constituido por dicetena y sus productos de sustitución con al menos una sustancia que contiene enlaces polimerizables y escogida del grupo constituido por (A) resinas sintéticas y (B) monómeros polimerizables para formar un derivado portador de grupos de éster acetoacético y porque se hace reaccionar este derivado con un compuesto de un metal para formar un quelato, se incorpora en la mezcla aquel de los componentes de los grupos (A) y (B) que no se encuentra ya en ella, y se endurece la mezcla en forma de piezas moldeadas, por medio de radiaciones ionizantes, conteniendo grupos hidroxilo al menos uno de los componentes (A) y (B).

2^a.- Procedimiento de fabricación de piezas moldeadas por endurecimiento de resinas sintéticas por medio de radiaciones ionizantes, caracterizado por el hecho de que antes del endurecimiento se añaden a la mezcla otros aditivos usuales.

3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a ó 2^a, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar un compo-

B



mente de reacción escogido del grupo constituido por a) una resina sintética que contiene enlaces polimerizables y b) una mezcla de una resina sintética que contiene enlaces polimerizables y de un monómero copolimerizable y que contiene grupos hidroxilo, con un compuesto escogido del grupo constituido por dicetena y sus productos de sustitución, se transforma a continuación el producto de esta reacción en un quelato por reacción con un compuesto metálico, se trata este quelato con otros componentes escogidos del grupo constituido por (B) un monómero polimerizable y (C) un monómero polimerizable en combinación con aditivos usuales, y se endurece la mezcla a la forma de piezas moldeadas, por medio de radiaciones ionizantes, conteniendo grupos hidroxilo uno al menos de dichos componentes (A) y (B).

4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a ó 2^a, caracterizado por el hecho de que primero se transforma en un quelato, con un compuesto de un metal, un producto de reacción formado a partir de un monómero copolimerizable (B) que contiene grupos hidroxilo y de un compuesto escogido del grupo constituido por dicetena y sus productos de sustitución, se mezcla a continuación con este quelato una resina sintética (A) que contiene enlaces polimerizables, se añaden a esta mezcla otros componentes escogidos del grupo constituido por (B) un monómero polimerizable y (C) un monómero polimerizable en combinación con aditivos usuales y se endurece

Bg

412367-6



la mezcla en forma de piezas moldeadas, mediante radiaciones ionizantes, conteniendo grupos hidroxilo uno al menos de los componente (A) y (B).

5 5ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado por el hecho de que la resina sintética que contiene enlaces polimerizables y grupos hidroxilo es un poliéster a base de ácidos dicarboxílicos insaturados y de polioles.

10 6ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado por el hecho de que se fijan moléculas de dicetona en un número suficiente para que el índice de hidroxilo del producto de partida sea disminuído en al menos 15.

15 7ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar el derivado portador de grupos de éster acetacético con 0,3 a 1 equivalente de metal por grupo de éster acetacético.

20 8ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado por el hecho de que se endurecen las piezas moldeadas sometiénolas a una dosis de radiaciones de 0,25 a 5 Mrad.

25 9ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado por el hecho de que el endurecimiento se efectúa sobre películas de pinturas y barni-

412367



ces.

10^a.- Procedimiento de fabricación de piezas moldeadas por endurecimiento de resinas sintéticas por medio de radiaciones ionizantes.

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

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

Madrid,

- 6 MAR. 1973

P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Feder.

5.2.73

- 26 -