

413810



413810

PATENTE DE INVENCION

Ref: Mo 1276-Sp.

Int. Cl.: C08G 1/5

F.e. 28-4-75

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la producción de substratos de policarbonato con superficie recubierta.

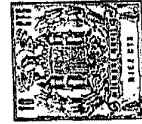
=====

Solicitante: BAYCHEM CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 425 Park Avenue, New York, N.Y. 10022, EE.UU, de A.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un substrato de policarbonato con superficie recubierta, y con una composición para la realización de este procedimiento.

5. Los policarbonatos termoplásticos constituyen ma-



5. teriales económicamente importantes que, gracias a sus propiedades físicas y químicas sobresalientes, son aplicados para muchos fines distintos. Los policarbonatos son útiles para un margen amplio de aplicación, el cual se extiende desde revestimientos de pintura, lacas o barnices e hilados sobre hojas hasta objetos configurados que, sin volar en astillas, pueden resistir al impacto de proyectiles de armas de fuego. En vista de que, sin embargo, la superficie de policarbonato es muy poco resistente al rayado y atacable por disolventes comunes, la explotación económica entera tiene sus límites.

10. Diversas tentativas ya hechas para subsanar estas desventajas, condujeron a un resultado de poca importancia hasta no condujeron a ningún resultado económico. Las tentativas hechas antes de ahora, ya sea requerían procedimientos complicados de laminación o sea proponían la aplicación de ciertas capas de superficie que, sin embargo, inevitablemente ejercían una influencia desventajosa sobre el polímero por formación de tensión y de grietas, produciendo debido a la fragilidad del mismo recubrimiento la formación de grietas y su extensión en el policarbonato y/o afectando las propiedades generales del polímero, por ejemplo su resistencia al impacto, su alargamiento de rotura, su resistencia a la rotura.

15. Constituye el objeto de la presente invención proveer substratos de policarbonato con superficie recubierta que no presentan los defectos precedentemente descritos y cuyo recubrimiento de superficie, por consiguiente, es por ejemplo, resistente a rascaduras y no es quebradizo y que no produce la propagación de grietas en el polímero y que es sumamente flexible, no reduce las propiedades mecánicas del polímero y

20.

25.

30.

413810

- 3 -



es resistente a productos químicos y a la hidrólisis.

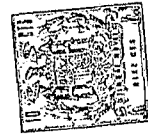
Constituye el objeto de la invención un substrato recubierto, cuyo recubrimiento contiene, calculado sobre su peso total,

5. 1) 5 a 62 % en peso de un diol lineal,
- 2) 8 a 35 % en peso de una resina acrílica endurecible y
- 3) 17 a 87 % en peso de un agente de reticulación, preferiblemente hexametoxi-metilmelamina,
10. conteniendo la resina acrílica, calculado sobre el peso total de la resina, un 10 % en peso de un ácido carboxílico insaturado, un 4 a 10 % en peso de un éster hidroxialquílico de un ácido carboxílico α, β -insaturado, y la proporción restante por lo menos un éster alquílico de un ácido carboxílico α, β -etilénicamente insaturado, por ejemplo un acrilato alquílico y/o un metacrilato alquílico.
- 15.

- Una resina acrílica endurecible preferida como componente (2) en la mezcla de recubrimiento del substrato recubierto según la invención, contiene, calculado sobre el peso total de la resina, un 50 a 53 % en peso de acrilato de etilo, un 30 a 34 % en peso de metacrilato de metilo, un 10 % en peso de ácido acrílico y un 4 a 10 % en peso de metacrilato de 3-hidroxipropilo.
- 20.

- Constituye un objeto ulterior de la invención, un procedimiento para la producción de substratos de policarbonato recubiertos según la invención, en el cual los componentes (1, (2) y (3) del recubrimiento se mezclan en un sistema de disolvente que no produce en el substrato de policarbonato ninguna tensión y ninguna formación de grietas y que no raya el substrato, y la mezcla obtenida se aplica a la superficie
- 25.
 - 30.

413810



del sustrato y se endurece formando un recubrimiento brillante duro.

5. El sistema de disolvente aplicado en el procedimiento precedentemente descrito, no debe producir en una hoja o cuerpo configurado de policarbonato ni tensiones, ni formación de grietas y tampoco debe rayar el policarbonato, en el ensayo según las normas de verificación 5.20.1 - 5.20.3 de "American Standards Association", bajo un esfuerzo de 70,3 kp/cm². A título de ensayo, para ésto, se aplica una mezcla de butanol, Cellosolve (2-etoxietanol) y tolueno, la cual puede contener un catalizador cualquiera de los usualmente aplicados para el endurecimiento de sistemas de melamina, preferiblemente un ácido, una sal débil de un ácido o una mezcla de éstos. La mezcla de recubrimiento puede contener también un estabilizador contra rayos ultravioletas, al objeto de proteger el policarbonato contra influencias descomponedoras del sol y de interperies, siendo preferida la adición de tal agente. En el caso dado, a la mezcla de recubrimiento puede agregarse también un fundente o lubricante. La mezcla de recubrimiento puede ser aplicada, de cualquiera de las conocidas maneras, a la superficie del policarbonato, por ejemplo, por rociada, inmersión, vertimiento, extrusión o cualquier otro método industrialmente aplicable.

15. Una forma de realización preferida de una mezcla de recubrimiento para la producción industrial de sustratos de policarbonato con superficie recubierta según el invento, contiene, como diol lineal (1), un poliéster de policaprolactona, como resina acrílico endurecible (2), un copolímero de acrilato de etilo, metacrilato de metilo, ácido acrílico y metacrilato de 3-hidroxipropilo, como agente reticulante (3),

413810

- 5 -



5. hexametoxi-metilmelamina, como catalizador una mezcla de ácido p-toluensulfónico y su sal de n-etilmorfolina, como estabilizador contra rayos ultravioletas, éter dietílico de ácido p-metoxi-bencilidenmalónico, y un fundente de silicona para el mejoramiento del flujo y del deslizamiento, así como, como sistema de disolvente, una mezcla de 2-etoxi-etanol, tolueno y butanol.
10. Inesperadamente se ha encontrado que tan solo mezclas dentro de los límites angostos precedentemente definidos dan sorprendentemente un recubrimiento de superficie que se distingue por una resistencia al rayado, a la hidrólisis y a productos químicos, así como que muestran una flexibilidad y al mismo tiempo permiten al polímero la conservación de las propiedades físicas y químicas sumamente deseadas intactas que las caracterizan. Además, era sumamente sorprendente el hecho de que en la mezcla para el recubrimiento de la superficie de substratos de policarbonato puede aplicarse cualquier resina acrílica, en vista de que es bien conocido que recubrimientos de acrílico muestran determinadas propiedades desventajosas, que hacen esperar que su empleo ejercería una influencia tan solo desventajosa sobre el aspecto y las propiedades del policarbonato. A título de ejemplo, mezclas de polímeros acrílicos y resinas de melamina muestran usualmente una excesiva formación de grietas en el frío y una reducida resistencia a la humedad, una adhesividad menor que la óptima y hasta en diversos casos una mala capacidad conservadora del brillo. Por esto, era inesperadamente sumamente imprevisible que la mezcla de recubrimiento especial precedentemente descrita mostraría una adhesividad sobresaliente a substratos de policarbonato y que daría superficies altamen
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- te brillantes que son generalmente resistentes al rayado, a la interperie, a la acción de humedad, de productos químicos, con inclusión de disolventes, y a la mojadura y que al mismo tiempo no producen en el polímero la formación de grietas de tensión, ni la transmisión de grietas y no ejercen ninguna otra influencia desventajosa sobre las propiedades del polí-carbonato.
- 5.
- Para la preparación de la mezcla de recubrimiento pre-cedentemente descrita, puede aplicarse cualquier diol lineal apropiado. Por lo general, sin embargo, se aplica un poliés-ter lineal con un peso equivalente de OH de 50 a 600 o una mezcla de poliésteres lineales con un peso equivalente medio de OH del margen indicado. De preferencia, se emplean dio-les lineales saturados, aunque en el caso dado pueden usarse también dioles lineales insaturados.
- 10.
- 15.
- Poliésteres aplicables en la práctica y apropiados es-tán descritos, por ejemplo, en las Patentes norteamericanas Nos. 3.201.372, 3.523.101 y 3.245.956, y comprenden poliés-teres de ácidos policarboxílicos, tales como los ácidos oxá-licos, malónico, succínico, glutárico, adípico, metiladípico, pimélico, subérico, azeláico, brasílico, sebácico, maléico, fumárico, α -hidromucónico, isoftálico, tereftálico, melo-fánico, prenítico (benzeno-1,2,3,4-carboxílico), $\text{CO}_2\text{H}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CO}_2\text{H}$, y de alcoholes polivalentes apropiados, tales como etil-
- 20.
- 25.
- len-, 1,3-propilen-, 1,2-butilen-, 1,3-butilen-, 1,4-butilen, neopentil-glicol, 1,5-pentan-, 1,6-heptan-, 1,7-heptan, 1,20-eicosanil-diol y sus mezclas. Los más preferidos, sin embargo, son los poliésteres de policaprolactona, tales como los descritos por ejemplo, en las Patentes norteamericanas
- 30.
- Nos. 2.914.556, 2.933.477, 3.169.945, 3.186.971, 3.190.858,

413810

- 7 -



- 3.224.982, 3.240.730, 3.523.101. Por lo general, los poliésteres de lactona son preparados a partir de lactonas con el empleo de un agente iniciador con por lo menos un átomo de hidrógeno reactivo capaz de abrir el anillo de lactona,
5. con o sin la ayuda de un catalizador, bajo adición como cadena abierta sin formación de agua de condensación. Puede aplicarse cualquier material de partida de lactona; sin embargo, preferiblemente se aplican lactonas con por lo menos 5 átomos de carbono en el anillo y por lo menos un sustituyente hidrógeno en el átomo de carbono ligado con el grupo
10. oxi en el anillo. Puede emplearse cualquier agente iniciador activo conteniendo hidrógeno, pero preferiblemente polioles o alcoholes, aminoalcoholes, ácidos policarboxílicos, ácidos hidróxi-carboxílicos, dados a conocer y explicados en
15. las patentes precedentemente citadas.

La resina acrílica endurecible en la mezcla de recubrimiento descrita, puede ser preparada de cualquier éster alquílico apropiado de un ácido carboxílico α, β -etilénicamente insaturado, por ejemplo, de un acrilato alquílico o metacrilato alquílico. Los acrilatos y metacrilatos alquílicos

20. generalmente empleados comprenden los normales y los acrilatos y metacrilatos de iso-etilo, metil-propilo, butil-hexilo, etil-hexilo, laurilo, así como también ésteres similares con hasta 20 átomos de carbono en la cadena de alquilo.

El componente de ácido carboxílico insaturado de la resina acrílica, es preferiblemente ácido acrílico o metacrílico, aunque pueden emplearse también otros ácidos, por ejemplo, los ácidos crotónico, cinámico, atropínico, α -cloroacrílico, α -fluoracrílico, maléico, fumárico, itacónico o

30. sus anhídridos, maleato mono-isopropílico, fumarato mono-n-



-butílico.

- Para la preparación de la resina acrílica endurecible en la mezcla de recubrimiento descrita puede emplearse cualquier éster hidroxialquílico de un ácido carboxílico insaturado, pero preferiblemente monoésteres de alquilenglicol, en los cuales el componente alquileo tiene hasta 12 átomos de carbono. Esteres hidroxialquílicos apropiados son por ejemplo, monoésteres de ácidos acrílico y metacrílico de etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,10-dodecilenglicol, pero pueden emplearse también ésteres polihidroxialquílicos, tales como acrilato de 2,3-dihidroxipropilo, metacrilato de 6,10-dihydrodecilo. Pueden aplicarse también ésteres similares de otros ácidos insaturados, por ejemplo, tales con hasta 6 átomos de carbono que comprenden ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como los precedentemente descritos, con inclusión de ácido maleico, ácido fumárico itacónico y sus anhídridos.
- 5.
- 10.
- 15.

- Como agente de reticulación en la mezcla de recubrimiento descrita, se emplea por ejemplo, una resina de amina-aldehído, vale decir, un producto de condensación de aldehído con melamina, úrea, acetoguanamina o un compuesto similar. Por lo general, se emplea formaldehído, aunque los productos pueden ser preparados también de otros aldehídos, por ejemplo acetaldehído, crotonaldehído, acroleína, benzaldehído, furfural. Mientras que resinas de melamina o úrea son preferidas y generalmente usuales, pueden emplearse también productos de condensación de otras aminas y amidas, por ejemplo, tales de triacina, diacinas, triazoles, guanidinas y derivados alquilo- y arilo-sustituídos de tales compuestos, con inclusión de úreas y melaminas alquilo- y arilo-sustituídas, bajo la
- 20.
- 25.
- 30.

413810

- 9 -



- condición previa de que contienen por lo menos un grupo amino. Ejemplos de tales compuestos son N,N'-dimetilúrea, bencilúrea, dicianodiamida, formoguanamina, benzoguanamina, 2-cloro-4,6-diamino-1,3,5-triacina, 6-metil-2,4-diamino-1,3,5-triacina, 2-fenil-4-amino-6-hidroxi-1,3,5-triacina, 3,5-diaminotriazol, triaminopiridina, 2-mercapto-4,6-diaminopirimidina, 2,4,6-trihidracino-1,2,5-triacina, 2,4,6-trietiltri amino-1,3,5-triacina, 2,4,6-trifeniltri amino-1,3,5-triacina y ammelina $2C_yH_2N.C_yH.O$.
- 5.
10. Estos productos de condensación de aldehído contienen metilol o grupos alquilol similares, dependiendo la estructura del grupo alquilol del respectivo aldehído aplicado. Por lo menos una parte, vale decir, todas las partes o una sola parte de estos grupos alquilol, debe estar eterificada por
15. reacción con un alcohol. Para este propósito puede emplearse cualquier alcohol monovalente, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, y otros alcanoles, comunmente hasta con 12 átomos de carbono, así como alcohol bencílico y otros alcoholes aromáticos; alcoholes cíclicos, tales como ciclohexanol; monoéteres de glicoles, tales como 2-etoxietanol y éteres monoetílicos de dietilenglicol y otros monoalcoholes derivados de dietilenglicol (Karbitole), y alcoholes halógeno-sustituídos o sustituidos en otra forma, tales como 3-cloro-propanol. La resina
- 20.
25. de amina-aldehído puede ser preparada de un modo conocido con el empleo de un catalizador ácido o básico y con variación de las condiciones de temperatura y tiempo según procedimientos convencionales. El formaldehído es aplicado a menudo en solución acuosa o alcohólica y la condensación, eterificación
30. y polimerización pueden ser efectuadas sucesiva o simultanea-



mente.

- Aunque en el procedimiento precedentemente descrito para la producción de los substratos según la invención de policarbonato con superficie recubierta, de preferencia, se aplica un sistema de disolvente en forma de una mezcla de butanol, 2-etoxietanol y tolueno en la proporción de mezcla de 5:2:3, debe tenerse presente que pueden emplearse también otras proporciones de mezcla y otros disolventes o mezclas de disolventes que bajo las condiciones de ensayo indicadas, no producen ni tensiones ni formación de grietas en el policarbonato y no rayan el policarbonato. Por consiguiente, puede emplearse también un disolvente individual o una mezcla de disolventes en la cual uno o varios de los disolventes contenidos en ella en el ensayo individual, hasta no responde a las exigencias de ensayo impuestas. Conforme a esto, debe tener presente que el término "sistema de disolvente" aquí usado se refiere tanto a disolventes que disuelven el policarbonato, como también a tales que no lo disuelven, ya sea como disolvente único o en forma de una mezcla que disuelve la mezcla de los componentes (1), (2) y (3). Por consiguiente, puede emplearse cualquier disolvente o mezcla que responde a las exigencias impuestas, por ejemplo: hidrocarburos alifáticos y aromáticos eventualmente clorados, siliconas, alcoholes minerales, éteres, ésteres, cetonas, alcoholes, agua. Ejemplos de disolventes apropiados son: isobutileno, pentano, hexano, octano, metilciclohexano, trementina, ciclohexano, dipenteno, etilbenceno, xileno, tolueno, benceno, tetralina, 2,2-dicloropropano, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloropropano, cloroformo, tricloroetileno, tetracloroetileno, clorobenceno, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, o-di-

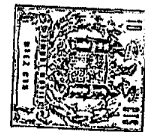
413810

- 11 -



5. clorobenceno, éter dietílico, éter dimetílico, éter dicloro-
etílico, dioxano, n-butilato de isobutilo, isobutilato de
isopropilo, acetato de metilamilo, butirato de butilo, ace-
tato de sec-butilo, acetato de sec-amilo, acetato de isobu-
tilo, acetato de isopropilo, acetato de amilo, acetato de
butilo, acetato de 2-etoxietanol, acetato de propilo, aceta-
to de etilo, formiato de propilo, ftalato de dibutilo, aceta-
to de metilo, lactato de etilo, butironitrilo, acetonitrilo,
10. carbonato de propileno, carbonato de etileno, metilisobutil-
cetona, metilamiloacetona, metilpropilcetona, dietilcetona,
isoforona, diisobutilcetona, diisopropilcetona, diacetona-al-
cohol, metil-ciclohexanona, metiletilcetona, ciclohexanona,
acetona, ciclopentanona, ciclobutandiona, éter monobutílico
de dietilenglicol, dietilenglicol, 2-etilenglicol, éter mo-
noetílico de dietilenglicol, 2-etoxietanol, metilisobutil-
15. carbinol, n-octanol, 2-etilbutanol, n-hexanol, sec-butanol,
n-pentanol, n-butanol, ciclohexanol, isopropanol, n-propanol,
etanol, etilenglicol, metanol, glicerina y sus mezclas. Otros
disolventes apropiados que responden a las condiciones de en-
20. sayo arriba indicadas que pueden ser empleados solos y even-
tualmente en mezcla, se hallan descritos en "solubility Para-
meters for Film Formers" en "Official Digest" Octubre 1955,
páginas 726 a 758. Por lo general, se emplean cetonas, ace-
tatos e hidrocarburos aromáticos tan solo en mezcla con com-
25. puestos que actúan como disolventes más débiles para el poli-
carbonato, siendo los mismos aplicados al objeto de mejorar,
en caso necesario, la penetración en la superficie.

30. En la forma de realización preferida, el procedimien-
to descrito puede ser aplicado con el empleo concomitante de
cualquier estabilizador apropiado contra rayos ultravioletas



- en la concentración eficaz para la protección del policarbonato contra la acción descomponedora de la luz, cuya concentración asciende preferiblemente por lo menos a 0,4 g, pero preferiblemente a 3 - 30 g del estabilizador por m² de superficie del policarbonato. Agentes absorbedores apropiados de rayos ultravioletas son, por ejemplo: derivados de benzofenona, tales como 2,2'-dihidroxibenzofenona, 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxi- o -dietoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4,4'-dipropoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4,4'-dibutoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxi-4'-etoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxi-4'-propoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxi-4'-butoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-etoxi-4'-propoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-etoxi-4'-butoxibenzofenona, 2,3'-dihidroxi-4-metoxi-4'-butoxibenzofenona, 2,3'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona, 2-hidroxi-4,4',5'-trimetoxi-benzofenona, 2-hidroxi-4,4',6'-tributoxifenona, 2,2'-dihidroxi-4-etoxi-4'-butoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-butoxi-4',5'-dimetoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-etoxi-2',4'-dibutilbenzofenona, 2-hidroxi-4-propoxi-4',6'-dicloro- o -dibromobenzofenona, 2,4-dihidroxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-etoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-propoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-butoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-4'-metilbenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-4'-etilbenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-4'-propilbenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-4'-ter-butil- o -butilbenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-4'-clorobenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-2'-clorobenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-4'-bromobenzofenona, 2-hidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona, 2-hidroxi-4,4'-dimetoxi-3-metilbenzofenona, 2-hidroxi-4,4'-dimetoxi-2'-etilbenzofenona, 2-hidroxi-4,4',5'-trimetoxibenzofenona, 2-hidro-

413810

- 13 -



- xi-4-etoxi-4'-metilbenzofenona, 2-hidroxi-4-etoxi-4'-etilbenzofenona, 2-hidroxi-4-etoxi-4'-propilbenzofenona, 2-hidroxi-4-etoxi-4'-butilbenzofenona, 2-hidroxi-4-etoxi-4'-metoxibenzenzofenona, 2-hidroxi-4,4'-dietoxibenzenzofenona, 2-hidroxi-4-etoxi-4'-propoxibenzenzofenona, 2-hidroxi-4-etoxi-4'-butoxibenzenzofenona, 2-hidroxi-4-etoxi-4'-clorobenzenzofenona, 2-hidroxi-4-etoxi-4'-bromobenzenzofenona. Pueden aplicarse también derivados apropiados de benzotriazol, por ejemplo: 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-ter-butilfenil)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-metil-5'-ter-butilfenil)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-ciclohexilfenil)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3',5'-dimetilfenil)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-ter-butilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-di-ter-butilfenil)-benzotriazol, y derivados de ácido crotonico, tales como ésteres metílicos de ácidos a-ciano-b-metil-b-(p-metoxifenil)- y a-ciano-b-N-(2-metilindolinil)-crotonicos; acrilatos sustituidos, tales como acrilato de 2-etilhexil-2-ciano-3,3-difenilo, así como ésteres de ácido malónico, tales como los ésteres dimetílico, dietílico y dipropílico de ácido malónico y sus mezclas. Se da a entender que en el procedimiento descrito puede emplearse cualquier agente absorbedor de rayos ultravioletas, solo o en mezcla.

- La mezcla de recubrimiento para la realización del procedimiento descrito, contiene preferiblemente un fundente y/o plastificante al objeto de mejorar el flujo o el deslizamiento, preferiblemente un agente a base de silicona o polisiloxano. Puede aplicarse cualquier agente, por ejemplo, los aceites de silicona descritos en las Patentes norteamericanas Nos. 2.834.748 y 3.201.372, así como también otros agentes con inclusión de aceite de ricino sulfonado y polidimetil-siloxanos.



De preferencia, la proporción de tales agentes es de un 0,01 a 1 % en peso, calculado sobre el peso de los sólidos en la mezcla de recubrimiento.

5. En el caso deseado, la mezcla de recubrimiento puede contener también otros aditivos, por ejemplo: pigmentos, antioxidantes y sustancias de relleno. Los pigmentos pueden ser de cualquier clase, con inclusión de pigmentos metálicos que proporcionan un apresto policromático.

10. La mezcla de recubrimiento puede ser aplicada de cualquiera de las maneras conocidas ya mencionadas a la superficie del substrato de policarbonato y subsiguientemente endurecida a dar un recubrimiento brillante duro. En endurecimiento térmico es una función del catalizador empleado y de su concentración de aplicación y está dentro del margen de 1 a 15. 60 minutos a temperaturas no encima de 135°C. En ciertos casos, es deseado realizar el endurecimiento a temperaturas algo más bajas, por ejemplo a 66°C. Esto puede hacerse por adición de un catalizador ácido y tratamiento térmico durante 1 a 20. 60 minutos a 66 - 135°C. Para este propósito, puede aplicarse prácticamente cualquier ácido soluble en hidrocarburos, estando la proporción generalmente dentro del margen de un 0,3 % hasta un 10 % en peso, calculado sobre el peso de los sólidos del componente de resina a endurecer. Pequeñas proporciones del catalizador ácido a veces son agregadas hasta 25. en el caso de realizarse el endurecimiento a temperaturas elevadas.

30. Catalizadores preferidos son fosfatos alquílicos ácidos, tales como los fosfatos monometílico, monoetilico, monopropílico y monobutílico ácidos, así como también los correspondientes compuestos dialquílicos, tales como fosfato dibu-

13810



tílico ácido. A menudo se aplica una mezcla de fosfatos mono- y dialquílicos. Otros catalizadores ácidos aplicables son, por ejemplo, ácido maléico y su anhídrido, los ácidos fosfórico, fumático y cloromaléico y sus anhídridos; ftalatos alquílicos ácidos, tales como los ftalatos metílico, etílico, propílico y butílico ácidos; succinatos y maleatos monoalquílicos, tales como los succinatos o maleatos metílicos, etílicos, propílicos y butílicos, y otros con suficiente solubilidad a fin de disolverse en la mezcla de recubrimiento en la proporción cuantitativa deseada. Como catalizadores particularmente apropiados, se encontraron compuestos, tales como ácidos sulfónicos y sus derivados, por ejemplo, ácido p-toluensulfónico y ácido metil-p-sulfónico.

Para la producción de los substratos recubiertos según el procedimiento descrito, pueden aplicarse cualesquiera policarbonatos o sus mezclas que pueden ser preparados según procedimientos conocidos, tales como los descritos, por ejemplo, en las Patentes norteamericanas Nos. 3.028.365, 2.999.846, 3.248.414, 3.153.008, 3.215.668, 3.187.065, 2.964.974, 2.970.137, 2.991.273, 2.999.835, 3.014.891, 3.030.331, 3.431.224 y 3.290.412.

En los siguientes ejemplos, todas las indicaciones de partes y porcentajes, salvo indicación contraria, son partes y % en peso. De los ejemplos puede apreciarse que tan sólo con la mezcla de recubrimiento precedentemente descrita pueden producirse recubrimientos que responden a los fines deseados, sobre la superficie de substratos de policarbonatos. Otros recubrimientos, aunque se los clasifican como resistentes al rayado, hasta tales a base de acrílo de una composición similar a la precedentemente descrita, no son satisfac-



torios.

5. Una resina acrílica termoendurecible representativo fué preparada con el empleo de un sistema de disolvente de 50 partes de 1,4-dioxano, 25 partes de isopropanol y 25 partes de éter monoetílico de etilenglicol. En este ejemplo, cada referencia al disolvente se refiere a la mezcla precedentemente descrita. Una solución de monómeros, conteniendo 83,3 g de acrilato de etilo, 50 g de metacrilato de metilo, 16,7 g de ácido acrílico, 16,7 g de metacrilato de 2-hidroxi-propilo y
10. 1,3 g de 1-dodecantiol en 90 g de disolvente, fué introducida en un embudo de goteo de una capacidad de 300 ml. Una solución de 8,3 g de peróxido de benzoilo en 55 g de 1,4-dioxano fué introducida en un embudo de goteo de una capacidad de 125 ml. Se utilizó un recipiente de reacción de una capacidad de 2 litros provisto de un refrigerador por reflujo con
15. refrigeración con agua, de un agitador mecánico, de un termómetro, de un conducto de suministro de nitrógeno y de los dos embudos de goteo que contienen la solución de monómeros y la solución de peróxido de benzoilo, respectivamente.
20. En el recipiente de reacción se introdujeron aproximadamente 125 ml de la solución de monómeros y se los calentaron bajo nitrógeno y bajo agitación a 80°C. Entonces se agregaron aproximadamente 15 ml de la solución de peróxido de benzoilo y la temperatura comenzó a subir. La mezcla de reacción se mantuvo por calentamiento y refrigeración correspondiente a 75-85°C y, al cabo de 10 minutos, se agregaron otros
25. 10 ml de la solución de peróxido de benzoilo. Al cabo de otros 20 minutos, se agregaron otros 20 ml de la solución de monómeros y aproximadamente 10 ml de la solución de peróxido
30. de benzoilo y, al cabo de 10 minutos ulteriores, otra vez se

413810

- 17 -



- agregaron 20 ml de la solución de monómeros y 10 ml de la solución de peróxido de benzoilo. Al cabo de 15 minutos, se agregaron 30 ml de la solución de monómeros y subsiguientemente se agregó lentamente el resto de la solución de peróxido de benzoilo. La temperatura subió hasta aproximadamente 92°C y se mantuvo a 97°C, mientras se agregó gota a gota el resto de la solución de monómeros. Se mantuvo la mezcla de reacción durante 5 horas bajo agitación y bajo nitrógeno a 95°C, luego se la vertió en botellas de gollete ancho y éstas se colocaron para el enfriamiento en un baño de agua.
- 5.
- 10.

- La resina acrílica termoendurecible así preparada mostró una viscosidad de Brookfield a 25°C de 2,152 cp, un índice de saponificación de 209, un índice de ácido de 75, un índice de hidroxilo de 36 y el contenido de sólidos era de un 56 % en peso.
- 15.

En los siguientes ensayos, con el empleo de la resina acrílica termoendurecible obtenida, se aplicaron los siguientes métodos de ensayo:

Ensayo de adhesividad con rayado cruzado:

- Una superficie recubierta endurecida fué rayada en cruz con un bisturí, de tal modo que entre los cortes se formaron cuadrángulos de una longitud de cada lado de 1,56 mm. Subsiguientemente se pega sobre la superficie rayada una cinta adhesiva. Después de arrancarse la cinta adhesiva, se cuenta el número de los cuadrángulos que quedaron sobre la superficie, y del mismo se calculó la adhesión proporcional del recubrimiento a la superficie del substrato.
- 20.
- 25.

Resistencia al frotamiento con goma de borrar:

- La superficie recubierta endurecida es frotada varias veces con una goma de borrar común para lápiz. Una fuerte.
- 30.



abrasión es clasificada "no resistente" y una abrasión insignificante es clasificada "resistente". Es éste un ensayo rápido cuyos resultados coinciden extremadamente bien con los resultados obtenidos en otros ensayos.

5.

Resistencia a la adherencia:

Sobre una superficie plana con recubrimiento endurecido se coloca una moneda y entonces se inclina la superficie hasta un ángulo, bajo el cual la moneda comienza a deslizarse, y se nota este ángulo. El ángulo mínimo de deslizamiento ha de ser de 45° .

10.

Es éste un excelente método de ensayo para la determinación de la estabilidad frente a la adsorción de suciedades y de la resistencia al frotamiento en tratamientos de limpieza.

Ensayo de resistencia al choque o impacto según Gardner:

15.

El recubrimiento es deformado rápidamente, dejándose caer un peso conocido desde una altura conocida sobre la superficie de recubrimiento endurecido de un cuerpo de ensayo, de modo que se produce una huella semiesférica profunda. Los valores de la resistencia al impacto son indicados como energía de impacto en m.kp a que el cuerpo de ensayo resiste sin que el recubrimiento muestre una formación de grietas o se separe del sustrato.

20.

Ensayo de abrasión de Taber según "American Standard Association" Norma de ensayo 26.1 inciso 5.17:

25.

El cambio máximo admisible de la turbidez asciende a un 15 %. Un cuerpo de ensayo con recubrimiento endurecido es sometido sobre un "Taber Abraser" (abrasador de Taber) con el empleo de ruedas CS-10F bajo una carga constante de 500 g a una abrasión de 100 revoluciones.

30.

Ensayo de resistencia a disolventes:

413810

- 19 -



Sobre una superficie de recubrimiento endurecido se deja caer gota a gota tolueno hasta que se haya humedecido un área circular de 12,7 mm de diámetro. Es juzgado el grado de ablandamiento del recubrimiento.

5.

Ensayo de comparación 1.

- Fueron mezcladas 100 partes de la resina acrílica preparada como precedentemente se ha descrito, 11 partes de hexametoxi-metilmelamina, 54 partes de éter monoetílico de etilenglicol y 0,7 partes de ácido p-toluenosulfónico. La mezcla de recubrimiento, con el empleo de una rasqueta, fué aplicada a la superficie de una hoja de 3,2 mm de espesor de un policarbonato que fué preparado como se ha descrito en el ejemplo 1 de la Patente norteamericana No. 3.640.951. Subsiguientemente se endureció el recubrimiento durante 30 minutos a 121°C.
10. El recubrimiento obtenido de un espesor de 25,4 μ m mostró en el ensayo de adhesividad con rayado cruzado una adherencia mala y pudo ser abrasado fácilmente en el ensayo de abrasión con goma de borrar. Por consiguiente, el ensayo fué juzgado como un fracaso total, en vista de que el recubrimiento ni
15. respondió a las exigencias mínimas.
- 20.

Ensayo de comparación 2.

- 100 partes de un diol de poliéster de policaprolactona de un peso molecular medio de 530 y de un índice de hidroxilo medio de 212, 30 partes de hexametoxi-metilmelamina, 130 partes de éter monoetílico de etilenglicol y 1,3 partes de ácido p-toluenosulfónico fueron mezcladas y la mezcla obtenida fué elaborada a un recubrimiento de 25,4 μ m de espesor según el mismo procedimiento y sobre igual hoja de policarbonato que en el ensayo de comparación 1. El recubrimiento endurecido obtenido resistió al ensayo de abrasión con goma de
- 25.
- 30.



borrar, pero en el ensayo de adhesividad con rayado cruzado mostró una adherencia y no resistió al ensayo de deslizamiento, debiéndose considerar el ensayo como un fracaso total por no quedar adherido el recubrimiento al sustrato.

5. Ejemplo 1.

El poliéster de policaprolactona descrito en el Ejemplo de comparación 2, fué mezclado con la resina acrílica termoendurecible preparada como precedentemente se ha descrito y empleada en el Ensayo de comparación 1, hexametoxi-metilmetilamina (HMMM), ácido p-toluensulfónico (p-TSA) y una mezcla Tolueno y éter monoetílico de etilenglicol (T/EMEG) en la proporción de 1:1, en las siguientes proporciones cuantitativas para la preparación de las mezclas de recubrimiento A-D:

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
15. poliéster	20	40	60	80
resina acrílica	80	60	40	20
HMMM	18	21	24	27
p-TSA	0,8	1,0	1,1	1,2
T/EMEG	82	94	106	118

20. Sobre igual hoja de policarbonato y de igual manera que las descritas en el ensayo de comparación 1, se prepararon recubrimientos sobre la superficie de pedazos de la hoja, los cuales dieron los resultados de ensayo resumidos a continuación:

<u>Recubrimiento</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
25. ensayo de adhesividad con rayado cruzado, %	100	100	100	0
ensayo de abrasión con goma de borrar	muy malo	excelente	excelente	muy bueno
30. resistencia a la adherencia	30	30	30	80

413810

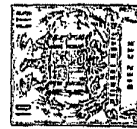


<u>Recubrimiento</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
resistencia a abrasión según Taber	no resis- tente	resisten- te	resisten- te	resisten- te
resistencia al impacto m-kp	1,843	1,843	1,843	1,843

5. Mientras que el recubrimiento A mostró buena adherencia, capacidad de deslizamiento y resistencia al impacto, el recubrimiento podía ser rayado fácilmente y no resistió a los dos ensayos de abrasión, de modo que no entra en consideración como recubrimiento aceptable en el comercio para substratos de policarbonato. Por otra parte, el recubrimiento D pasó ambos ensayos de abrasión, pero no el ensayo de adhesividad al substrato y el ensayo de resistencia a la adherencia. Los recubrimientos B y C, sin embargo, pasaron todos los ensayos con inclusión de aquél de resistencia a disolventes.
- 10.

Ejemplo 2.

15. Fueron mezcladas 10 partes del poliéster de policaprolactona descrito en el ensayo de comparación 2, 23 partes de la misma resina acrílica termoendurecible que en el Ejemplo 1, 11 partes de hexametoxi-metilmelamina, 16 partes de éter monometílico de etilenglicol, 8 partes de tolueno, 30 partes de butanol, 0,1 parte de fundente a base de polisiloxano y 1,7 partes de éster dietílico de ácido p-metoxibenciliden-malónico.
20. Sobre igual substrato y de igual manera que en el Ejemplo 1, con la mezcla de recubrimiento obtenida se preparó un recubrimiento de un espesor de 25,4 μm que mostró una adherencia a la abrasión de menos de un 5 % en el ensayo de abrasión de Taber, una buena estabilidad química y una excelente
25. resistencia en el ensayo de abrasión con goma de borrar. El



recubrimiento pasó también el ensayo de resistencia a la adherencia y en el ensayo de resistencia al impacto mostró un valor de 1,843 m.kp.

- N O T A -

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el
10. invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Norteamérica, con fecha 19 de abril de 1972, bajo el número 245.605, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE SUBSTRATOS DE POLICARBONATO CON SUPERFICIE RECUBIERTA; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.
20. 1º.- Procedimiento para la producción de substratos de policarbonato con superficie recubierta, caracterizado porque comprende mezclar, calculado sobre el peso total del recubrimiento,
25. 1) 5 a 62 % en peso de un diol lineal,
2) 8 a 35 % en peso de una resina acrílica endurecible y
3) 17 a 87 % en peso de un agente de reticulación,
30. conteniendo la resina acrílica, calculado sobre el peso total de la resina, un 10 % en peso de un ácido carboxílico insaturado, un 4 a 10 % en peso de un éster hidroxialquílico de un ácido carboxílico α, β -insaturado y la proporción restante por lo menos un éster alquílico de un ácido carboxílico α, β -etilénicamente insaturado, en un sistema disolvente
- mg*

413810

- 23 -



que no produce en el substrato de policarbonato tensiones y formación de grietas y que no raya el substrato; aplicar la mezcla obtenida a la superficie del substrato; y endurecer para formar un endurecimiento brillante duro.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina acrílica, endurecible, contiene, calculado sobre su peso total, un 50 a 53 % en peso de acrilato de etilo, un 30 a 34 % en peso de metacrilato de metilo, un 10 % en peso de ácido acrílico y un 4 a 10 % en peso de metacrilato de 3-hidroxipropilo.
10. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el diol lineal es un poliéster de policaprolactona.
15. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de reticulación es hexametoximetilmelamina.
20. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el recubrimiento se endurece por tratamiento térmico durante 1 a 60 minutos, a 66 - 135°C.
25. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el sistema disolvente contiene butanol, 2-etoxietanol y tolueno.
30. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de recubrimiento contiene, además, un estabilizador contra rayos ultravioletas, un fundente o lubricante y un catalizador para el endurecimiento de un sistema de melamina.
- 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el recubrimiento se endurece mediante una sal débil de un ácido o mediante un ácido.

30/10

413810

26

JUN



9ª.- Procedimiento para la producción de substratos de policarbonato con superficie recubierta, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 24 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid 26 JUN. 1973

BAYCHEM CORPORATION

L. GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. p. Firmado: L. Goeta Fernández

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'L. Goeta Fernández', written over the typed name and 'p. p. Firmado'.

Handwritten initials or mark.