

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 628-Sp.

008F

418559

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MASAS DE RESINA
ENDURECIBLES POR LUZ ULTRAVIOLETA.

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

Las masas de revestimiento que contienen po
liésteres insaturados a base de ácidos dicarboxílicos α, β -insa-
turados y monómeros copolimerizables, así como fotoiniciadores,
se pueden endurecer, como es sabido, por los efectos de luz ul-
travioleta. En la práctica se aplican las formulaciones prepara

5.

das de ellos en capas hasta 1 mm sobre maderas u otros sustra-
tos y se endurecen, pasándolos a lo largo de fuentes de luz ul-
travioleta, en el plazo de pocos minutos. Tales sistemas se des-
criben por ejemplo en DT-AS 1.694.129. La influencia inhibido-
5. ra del oxígeno del aire se puede eliminar, por una parte por -
adición de reducidas cantidades de parafina a la formulación -
de la laca, que durante el proceso de endurecimiento exuda co-
mo delgada capa hermetizadora en la superficie. Por otra parte
10. también aquellos poliésteres disueltos en estireno se secan du-
rante el endurecimiento mediante luz ultravioleta libre de pe-
gajosidad, que por contener determinadas agrupaciones éter ya
no quedan sometidas a la influencia inhibidora del oxígeno del
aire. Tales sistemas endurecen en el tiempo de irradiación usu-
al en la práctica a revestimientos de alto brillo sin que se hu-
15. biera de eliminar por esmerilamiento una capa de parafina mati-
zante. Las soluciones de poliésteres de esta clase se describen
asimismo en DT-A 1.649.149 y en la solicitud de patente P 21
13 990.0.

Como ya se ha mencionado, las mezclas endure-
20. cibles por luz ultravioleta de poliésteres obtenidos empleando
ácidos dicarboxílicos α, β -insaturados con estireno tiene amplia
aplicación para el recubrimiento de maderas y otros materiales
usuales en la fabricación de muebles. Los aglutinantes emplea-
dos en la formulación utilizada y las fuentes de luz ultravio-
25. leta disponibles implican tiempos de endurecimiento de 0,5 a 2
minutos.

Es muy deseable una aceleración de este proce-
so de secado mediante un aumento de la reactividad de las ma-
sas de resina endurecedoras bajo la luz ultravioleta, ya que -
30. los tiempos de compás en la industria de la madera del mueble

se podrían así acortar más. Una mayor velocidad de secado de los sistemas endurecedores bajo la luz ultravioleta abriría también múltiples nuevos campos de aplicación, así por ejemplo el recubrimiento de productos de imprenta o el empleo como aglutinantes para colorantes de impresión endurecedores bajo luz ultravioleta. En estos terrenos de aplicación se debe efectuar el endurecimiento en pocos segundos, debido a las altas velocidades de las modernas máquinas de impresión.

Fué por lo tanto objeto de investigaciones el desarrollar sistemas endurecedores bajo luz ultravioleta que endurezcan en un tiempo considerablemente inferior, sin que sean inhibidos por el oxígeno del aire.

En el pasado no han faltado ensayos para desarrollar sistemas de resinas de estos.

Por ejemplo, en DT-OS 1.571.921 y en DT-OS 1.694.930 se describen aglutinantes que se pueden emplear para la obtención de colorantes de impresión endurecedores bajo luz ultravioleta. Para su empleo como aglutinantes para lacas, se aplican en capas gruesas y que en el breve tiempo disponible se puedan endurecer a revestimientos, estos sistemas no son adecuados. Las películas preparadas con ellos son, en capas de mas pocas μ , de constitución gelatinosa y frecuentemente no satisfacen siquiera las exigencias de la práctica a la abrasión que se imponen a los colorantes de impresión.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que una mezcla de determinados poliésteres insaturados, ésteres de ácido acrílico o metacrílico polifuncionales, así como fotoiniciadores, suministran unas masas de revestimiento endurecedoras bajo luz ultravioleta que en pocos segundos endurecen a revestimientos sólidos, libres de pegajosidad si se irradian con luz

ultravioleta tal y como es suministrada por ejemplo por las lámparas de alta presión de mercurio usuales en la práctica.

- Objeto de la invención es por lo tanto, el procedimiento para la obtención de masas de resina endurecibles por luz ultravioleta que contienen a) un 10 a 90 % en peso de un poliéster a base de ácidos dicarboxílicos α, β -etilénicamente insaturados y con un contenido de agrupaciones éter β, γ -etilénicamente insaturados, b) un 10 a 90 % en peso de un éster de ácido acrílico y/o metacrílico polifuncional y c) un 0,3 a 10 % en peso referido a la suma de los componentes a) y b) de un fotoiniciador, preferentemente de la clase de las benzofenonas halogenoalquiladas, así como, en caso dado uno o varios otros componentes de resina compatibles con ellos.

- Además es objeto de la invención el empleo de tales masas para la obtención de revestimientos, colorantes de impresión y masas de emplastecer.

- Poliésteres insaturados en el sentido de la invención son condensados que están constituidos de ácidos dicarboxílicos α, β -etilénicamente insaturados, tales como ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacoico y compuestos hidroximono- y/o bifuncionales que contengan en la molécula una o varias agrupaciones éter β, γ -etilénicamente insaturadas, por ejemplo trimetilolpropanomono- y/o -dialiléter, glicerimono- y/o -dialiléter, pentaeritritomono-, ó -di- -trialiléter. La proporción de ácido dicarboxílico de los condensados empleados según la presente invención se puede componer hasta en un 50 moles-% de los ácidos dicarboxílicos saturados alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos insaturados usuales en la química de los poliésteres, Aquí son adecuados, por ejemplo, el ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido malónico, ácido suc-

5. cínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido norbornendicarboxílico, ácido hexacloronorbornendicarboxílico. Además se pueden emplear simultáneamente todos los alcoholes polifuncionales usuales, tales como etilenglicol, 1,2- y 1,3,-propandiol, 1,2- y -1,4, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, neopentilglicol; 1,2,-ciclohexandiol, 2,2,-bis-(p-hidroxiciclohexilpropano,) 1,4-bismetilolciclohexano. Sin embargo tiene especial preferencia el empleo al mismo tiempo de éteralcoholes, tales como dietilenglicol, tetraetilenglicol así como los monoalquiléteres de estos glicoles en cantidades de un 0 a 70 moles-%, referido a los componentes hidroxil empleados.
- 10.

- Los poliésteres descritos anteriormente se pueden obtener según los procedimientos usuales de la condensación en fusión o esterización azeotrópica, pudiéndose emplear en este último procedimiento los catalizadores usuales para -- ello y conocidos por el especialista. De caso en caso puede ser conveniente emplear en la obtención de los poliésteres inhibidos de la polimerización, tales como hidroquinona, benzoquinona, 3-metilpirocatequina, o compuestos metálicos en las cantidades usuales en la práctica de 0,001 a 0,1 % en peso. Los pesos moleculares de los poliésteres se encuentran por lo general entre 300 y 4000, preferentemente entre 500 y 2000.
- 15.
- 20.

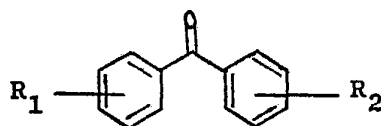
- Esteres de ácido acrílico y/o metacrílico polifuncionales en el sentido de la invención son los productos de esterización de ácido acrílico y/o metacrílico con compuestos polihidroxílicos con 3 grupos OH como mínimo, por ejemplo glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, trimetiloletano, 1,3,6,-hexantriol, sorbitol, manitol, tal y como se puede obtener por esterización azeotrópica, procesos de reesterización o por reacción de los mencionados compuestos polihidroxílicos con ha-
- 25.
- 30.

luros de ácido acrílico y/o metacrílico según procedimientos conocidos.

5. Los ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico polifuncionales según la presente invención son asimismo poliésteres que se pueden obtener, empleando ácido acrílico y/o metacrílico, de los componentes usuales en la obtención de los poliésteres, antes mencionados, preferentemente por esterificación azeotrópica. La consistencia de tales condensados debería ser ventajosamente fluida, pero también son posibles campos de aplicación donde pudieran ser ventajosos ésteres de ácido poliacrílico altamente viscosos.

10. Fotoiniciadores adecuados, que se pueden emplear en masas de resinas endurecedoras bajo luz ultravioleta son benzoina y sus derivados por ejemplo según DT-OS 1.769.168, 1.769.853, 1.769.854, 1.804.297, 1.807.301, 1.919.678 y DT-AS 1.694.149. Pero también se puede utilizar cloruro fenilacético, bromuro fenilacético, cloruro desílico (α -cloro- α' -fenilacetofenona) y otros fotoiniciadores halogenados.

20. Fotoiniciadores preferentes en el sentido de la invención son las benzofenonas halogenometiladas de fórmula general.



25. donde R₁ significa CH₂-X; CH-X₂; CX₃; R₂ significa H; CH₃, CH₂-X; CH-X₂; CX₃ y X significa cloro, bromo o iodo.

30. Tales compuestos se describen en DT.OS 1.949.010. También se pueden emplear las mezclas de los compuestos allí reivindicados. Las masas de resina endurecible por luz ultravioleta según la presente invención se caracterizan por -

- una reactividad sorprendentemente alta durante el endurecimiento bajo las lámparas de alta presión de mercurio usuales en la práctica. Los revestimientos preparados con ellas tienen también en capas más gruesas las buenas propiedades mecánicas necesarias para las lacas. Como aglutinante para los colorantes de impresión endurecedores bajo luz ultravioleta se destacan por su buena resistencia a la abrasión, ya directamente después del proceso de endurecimiento.
- 5.
- Las masas de resina pueden contener aditivos según las necesidades del fin de aplicación. Por ejemplo se pueden emplear los materiales de carga usuales, tales como ácido silícico, talco, creta, espato ligero y pesado, sin impedir por ello la fotoreacción. Si su aplicación ha de ser como aglutinante para colorantes de impresión endurecedores bajo luz ultravioleta, entonces aquí se pueden emplear los pigmentos usuales, tales como pigmentos orgánicos de la serie azoica (vease Ullmanns Enzyklopädie dertechn. Chemie, tomo 13, pág. 809); de la serie antraquinona (vease Ullmanns Enzyklopädie dertechn. Chemie, tomo 13, 1.952, pág. 693) y los pigmentos quinacridónicos, pigmentos inorgánicos, tales como dióxido de titanio, pigmentos de hierro, cadmio, cromo, y cinc, así como hollín en las cantidades usuales en la práctica.
- 10.
- 15.
- 20.
- Si el fin de aplicación lo exige, se pueden emplear simultáneamente absorbedores de ultravioleta, ulteriores estabilizadores, y peróxidos orgánicos.
- 25.
- Asimismo es posible una combinación con otras resinas, por ejemplo, las mencionadas en las tablas de materias primas para laca del Dr. Erich Karsten (4ª edición 1.967, Curt R. Vincentz-Verlag, Hannover). Siempre que esté dada una miscibilidad y las resinas agregadas no retrasen el
- 30.

proceso de endurecimiento por la existencia de grupos inhibidores, por ejemplo, grupos OH fenólicos, se pueden emplear tales aditivos que pueden ascender hasta un 50 % en peso de la mezcla para optimar las masa de resina endurecedoras bajo luz ultravioleta.

5.

Según la viscosidad de las masas de resina reivindicadas, que como se aprecia facilmente depende en primer lugar del peso molecular tanto del componente poliéster - como también del éster de ácido acrílico y/o metacrílico poli-

10.

funcional y de la proporción de mezcla de estos componentes , se pueden emplear distintos procedimientos de aplicación. Por ejemplo, la aplicación se puede efectuar por laminación, riego, pulverización, espatulado, impresión o brocha. Así empleadas, las masas de resina endurecedoras bajo la luz ultravioleta de la presente invención son adecuadas para el recubrimiento o impresión de papel, madera, cartonajes, cuero, material sintético, textiles, metal vidrio u otros materiales sobre los cuales se ha de producir en un breve periodo de tiempo un revestimiento firme.

15.

20.

Los ejemplos a continuación explican la invención; las partes mencionadas son partes en peso.

Ejemplo 1

Se calientan lentamente 2.320 partes de ácido fumárico y 451 partes de 1,2-propilenglicol, a 150°C, -- conduciendo nitrógeno por encima. A esta temperatura se agregan 1.441 partes de dietilenglicol, 941 partes de trimetilolpropandialiléter, 428 partes de dietilenglicolmonobutiléter y 0,34 partes de hidroquinona. La temperatura interior se aumenta en 10°C por hora hasta 180°C, y se condensa hasta que se --

25.

30.

hayan liberado un 98 % de la cantidad teórica del agua.

Se logra un buen control sobre el estado de la esterización por las mediciones de la viscosidad y del índice de ácido. Se interrumpe la condensación preferentemente a una viscosidad de 19,5 seg. en la copa DIN-4 (al 50 % en estireno) o con un índice de ácido de 30 (índice OH unos 80).

Se mezclan 70 partes de la resina de poliéster insaturada con 20 partes de trimetilolpropantrisacrilato. Se mezclan muestras de esta masa de resina al 50 % con cloruro p-benzoilbenzílico o bien con benzoinisopropiléter. Se aplican con un "handcoater" nº 2 sobre hojas de cartón blancas y a una distancia de 8 cm se irradian con una lámpara de alta presión de mercurio (Tipo PHILIPS HTQ-7) y se mide el tiempo hasta estar totalmente libres de pegajosidad. La mezcla con benzoibisopropiléter está endurecida después de un tiempo de exposición de dos segundos, la mezcla con cloruro p-benzoilbenzílico después de un segundo a revestimientos totalmente libres de pegajosidad y duros.

Ejemplo 2

De 146 partes de ácido adípico, 179 partes de trimetilolpropano y 144 partes de ácido acrílico en 400 partes de benceno con 2 partes de ácido sulfúrico concentrado se prepara bajo condiciones de esterización aceotrópicas un producto de condensación que se estabiliza con un 0,01 % de hidroquinona. Después de evaporar el benceno se mezclan 30 partes de esta resina con 70 partes del poliéster del ejemplo 1 al 50 % se mezcla con benzoinisopropiléter o bien cloruro p-benzoilbenzílico. Se aplican las dos mezclas de resina con un "handcoater" nº 2 sobre hojas de cartón blancas y se irradian como descrito en el ejemplo 1. La mezcla con benzoinisopropiléter ha endurecido después de un segundo, la mezcla de cloruro p-benzoil

benzánico ya después de 0,5 segundos, a revestimientos totalmente libres de pegajosidad y duros.

Ejemplo comparativo

5. Se mezclan 70 partes de la resina de poliéster descrito bajo el ejemplo 1 con 30 partes de estireno. Se mezclan muestras de esta masa de resina al 5,0 % con benzoinisopropiléter o bien con cloruro p-benzoilbenzánico. Con un "hand-coater" nº 2 se aplica sobre hojas de cartón blanco y se irradia con una lámpara de alta presión de mercurio (Tipo PHILIPS HTQ-7). La mezcla con benzoinisopropiléter endurece después de 10 segundos, la mezcla con cloruro p-benzoilbenzánico después de 18 segundos, a revestimientos totalmente libres de pegajosidad y duros.

Ejemplo 3

15. Se mezclan 100 partes de la resina de poliéster insaturada según el ejemplo 1 con 50 partes de trisacrilato de trimelolpropano y en cada caso se mezcla con 3,75 partes de cloruro p-benzoilbenzánico o bien benzoinisopropiléter. La viscosidad de la mezcla asciende a unos 130 Poise. Las masas de resina se aplican con una rasquera en capa igualmente delgada sobre cartón. Por el procedimiento de pasada se endurecen a continuación bajo cuatro lámparas de alta presión de mercurio (tipo PHILIPS HTQ 4, separación entre lámparas 25 cm) a una distancia de 5 cm hasta secar totalmente. El preparado con cloruro p-benzoilbenzánico necesita 5 segundos, el preparado con benzoinisopropiléter 11 segundos. Los recubrimientos están después de esta duración de la irradiación duros, totalmente libres de pegajosidad y tienen alto brillo. El grosor de capa es aquí de 20 μ habiéndose aplicado una cantidad de 25 g/m².
- 20.
- 25.
- 30.

Ejemplo 4

Masas de resina, preparadas según el ejemplo 3, se aplican con estirador de película (500 μ de ancho de intersiticio) sobre placas de vidrio. A continuación se endurece bajo la irradiación de 4 lámparas de alta presión de mercurio (PHILIPS HTQ-4; separación entre lámparas 25 cm) a una distancia de 7 cm. Hasta el secado total transcurren en el caso del cloruro p-benzoibenzálico 10 segundos, en el caso de benzoinisopropiléter, 30 segundos. Los recubrimientos están después de esta duración de la irradiación duros, libres de pegajosidad y tienen un alto brillo. El espesor de capa asciende a 320 μ con la cantidad de aplicación de 400 g/m².

Ejemplo 5

100 partes de la resina de poliéster insaturada según el ejemplo 1 se mezclan con 50 partes de trisacrilato de trimetilolpropano y en cada caso se mezcla con 3,75 partes de cloruro p-benzoilbenzánico o bien benzoinisopropiléter. La viscosidad de la mezcla asciende a 130 Poise. Para obtener un emplaste de laminación se mezcla con 80 partes de talco y 40 partes de polvo de espato ligero. La masa así obtenida se aplica mediante una máquina de aplicación por espátula laminadora en 100 g/m². sobre placas de virutas. A continuación se endurece bajo la irradiación de cuatro lámparas de alta presión de mercurio (PHILIPS HTQ 4; separación entre lámparas 25 cm) - por el procedimiento de pasada a una distancia de 7 cm. En el caso del cloruro p-benzoilbenzánico asciende la duración de la irradiación a 20 segundos, en el caso del benzoinisopropiléter a 25 segundos. Los recubrimientos están después de este periodo de radiación duros, son esmerilables y muestran una buena adhesión para un ulterior lacado de cobertura.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente in-

5 dicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania el 8 de Septiembre de 1.972, con el número P 22 44 1710, accgiéndose por lo tanto a los beneficios

10 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 OBTENCION DE MASAS DE RESINA ENDURECIBLES POR LUZ ULTRAVIOLETA; caracterizándose por lo siguiente:

15

1ª.- Procedimiento para la obtención de masas de resina endurecibles por rayos ultravioleta, caracterizado porque ácidos dicarboxílicos α , β -etilénicamente in-

20 saturados, tales como ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacóico ó sus anhídridos, donde hasta 50 moles-% de estos componentes ácido dicarboxílico pueden estar sustituidos por ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y/ó aromáticos saturados, ó sus anhídridos, tales como por ejemplo ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido malónico,

25 ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido norbornendicarboxílico, ácido hexacloronorbornendicarboxílico, se policondensan con compuestos hidroxí mono- y/ó bifuncionales que contienen en la molécula una ó varias agrupaciones éter β , γ -etilénicamente insaturadas, por ejemplo 2-trimetilolpropanmono- y/ó -dialiléter, glicerínmono- y/ó -dialil

30

éter, pentaeritritmono-, -di- ó -trialiléter, en caso dado en
mezcla con alcoholes polifuncionales tales como etilenglicol,
propandiol-1,2 y -1,3 , butandiol-1,2 y -1,4 , glicerina, tri
5 metilolpropano, pentaeritrita, neopentilglicol, ciclohexan-
diol-1,2 , 2,2-bis-(p-hidroxiciclohexil)-propano, 1,4-bismetil
olciclohexano, preferentemente con éterglicoles, tales como
di-, tri- y/ó tetraetilenglicol, así como los monoalquiléte
res de estos glicoles, a) 10 - 90 % del producto de condensa
ción así obtenido se diluyen con b) 90 - 10 % en peso de un
10 producto de esterificación de ácido acrílico y/ó ácido meta-
crílico con compuestos polihidroxi conteniendo como mínimo 3
grupos hidroxilo y en el sistema así obtenido se disuelven c)
un 10 - 0,3 % en peso, referido a la suma de los componentes
a) y b) de un fotoiniciador, preferentemente de la clase de
15 las benzofenonas halógeno-alquiladas.

2ª.- Procedimiento para la obtención de
masas de resina endurecibles por luz ultravioleta, tal y co-
mo queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina
20 por una sola cara.

Madrid 14 ENE 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEBO Y MOREY
p. p. Firmado: L. Geste Fernández

