



419.448

419448

F. e. 26-9-75

Int. Cl.: <u>C 09 D</u>

PATENTE DE INVENCION

5 que por veinte años se solicita a favor de la firma BASF
Farben + Fasern AG., de nacionalidad alemana, con domicilio
en Esplanade 36a, HAMBURG (Alemania Federal), y que ha de
recaer sobre "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN AGENTE
DE RECUBRIMIENTO ENDURECIBLE POR RADIACION IONIZANTE".

=====

Memoria Descriptiva

10. El registro de patente de invención que se solici-
ta tiene por objeto garantizar la explotación en todo el te-
rritorio nacional y sus posesiones, de un procedimiento para
la preparacion de un agente de recubrimiento endurecible por
radiación ionizante, conforme se describe a continuación.



El presente invento se refiere a compuestos no saturados olefínicamente, con contenido de grupos de uretano, en cantidad de componente formador de aglomerante en agentes de recubrimiento endurecibles por rayos ionizantes.

5 Es sabido que los compuestos orgánicos no saturados olefínicamente pueden ser polimerizados mediante la acción de rayos ionizantes. Ahora bien, para la aplicación práctica se conocen tan solo pocos sistemas. Los sistemas polimerizables que pueden ser empleados como agentes de recubrimiento, tienen
10 que estar dotados de buen poder filmógeno, buena adherencia sobre sustratos distintos, y una velocidad rápida de endurecimiento que satisfaga a la práctica.

= Una ventaja del endurecimiento de materiales de recubrimiento mediante rayos electrónicos, estriba en que para
15 tales instalaciones de endurecimiento no se precisan costosas instalaciones de postcombustión térmicas o catalíticas, tales como las que con el fin de mantener el aire limpio se exigen en hornos tradicionales de secado de barnices, con objeto de eliminar los disolventes que en parte se producen en grandes
20 cantidades.

= Por la solicitud de patente alemana publicada número 1.644.789 y la patente británica número 1.159.551 se conocen productos de adición a base de diisocianato e hidroxialcoholacrilato que, disueltos en monómeros no saturados etilénicamente, se aplican sobre un sustrato y se endurecen por
25 medio de rayos ionizantes, pero sin embargo, su velocidad de endurecimiento no es todavía suficiente para la puesta en práctica de este procedimiento en forma satisfactoria.

La meta del presente invento es la de presentar sistemas
30 de aglomerantes endurecibles por radiación ionizante,



que presenten una velocidad más alta de endurecimiento y que, por lo tanto, permitan una puesta en práctica satisfactoria del procedimiento de recubrimiento,

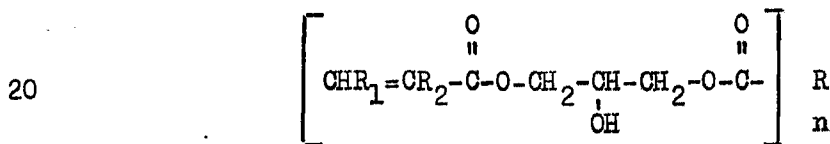
5 Asimismo se pretende que los recubrimientos estén dotados de una buena adherencia sobre los sustratos corrientes; y de buenas propiedades de superficie.

10 El objeto del presente invento es un procedimiento para la preparación de agentes de recubrimiento endurecibles por radiación ionizante que, como componente formador de aglomerante, contiene una mezcla a base de

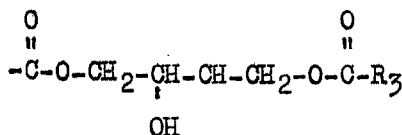
(A) al menos un compuesto no saturado olefínicamente y que contiene grupos de uretano, y

15 (B) al menos otro compuesto no saturado olefínicamente, que es copolimerizable, estando caracterizado dicho procedimiento porque el compuesto (A) no saturado olefínicamente y que contiene grupos de uretano, es un producto de la reacción entre

a) un compuesto de la fórmula general



25 en la que n es igual a 1 ó 2, R representa a un radical alcoholilo de cadena recta o ramificada, cuya valencia se corresponde con n, mientras que R₁ significa hidrógeno, metilo o el radical



30 en el que R₃ es un radical alcoholilo monovalente, y R₂ representa hidrógeno o metilo, y



b) un compuesto que contiene al menos un agrupamiento de isocianato, pudiendo la mezcla a base de (A) y (B) contener eventualmente también adicionalmente cargas usuales en la industria de los barnices,

5

Una forma de preparación preferente del agente de recubrimiento conforme al invento consiste en que, para la obtención del componente (A), se emplea un compuesto (a) de la fórmula general designada más arriba, en la que n es igual a l y R representa un radical alcohilo ramificado, que en la posición α con respecto al agrupamiento de éster carboxílico contiene un átomo de carbono terciario, teniendo dicho radical al menos 4 y con preferencia de 8 a 10 átomos de carbono, y en que como componente (B) se emplea al menos un éster del ácido acrílico o del ácido metacrílico con alcoholes mono o polivalentes.

10

15

Los agentes de recubrimiento preparados conforme al invento se endurecen bajo la influencia de rayos ionizantes más rápidamente que los agentes de recubrimiento ya conocidos y propuestos para este fin, que contengan grupos de uretano. Los recubrimientos obtenidos con ellos son elásticos, y tienen una adherencia buena sobre la madera, el material sintético y superficies metálicas, así como buenas propiedades de superficie.

20

Sobre los componentes constituyentes del agente de recubrimiento conforme al invento hay que exponer en particular lo siguiente:

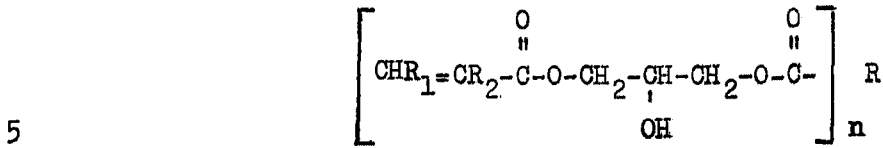
25

(A) Como compuestos no saturados olefínicamente, con contenido de grupos de uretano, hay que considerar conforme al invento los que han sido obtenidos mediante la reac

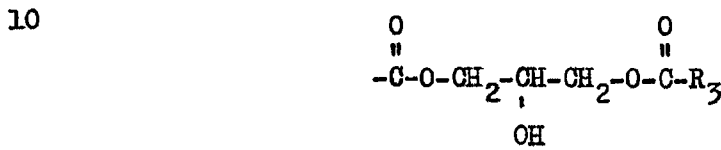
30



ción entre (a) un compuesto no saturado olefínicamente, con contenido de grupos hidroxilos, de la fórmula general



en la que n es igual a 1 ó 2, y R representa un radical alcohilo de cadena recta o ramificada, cuya valencia se corresponde con n, mientras que R₁ significa hidrógeno, un grupo metilo o el radical



en el que R₃ es un radical alcohilo monovalente, y R₂ representa hidrógeno o un grupo metilo, y (b), un compuesto que contenga al menos un agrupamiento de isocianato.

15

Como radicales alcohilos monovalentes R del componente (a) deben ser considerados radicales hidrocarburos de cadena recta o ramificada, saturados y sin saturar una o varias veces, con 1 a 19 átomos de carbono, tales como son parte

20

componente de los correspondientes ácidos monocarbóxicos, tales como, por ejemplo, el ácido acético, el propiónico, el butírico, el isobutírico, el piválico, el valérico, el isovalérico, el caproico, el isocaproico, el 2-etilhexánico, el enántico, el pelargónico, el cáprico, el caprílico, el 2-dimetilcaprílico, el láurico, el palmítico, el estéarico, el

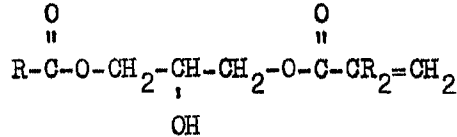
25

oleico, el rininólico y el linólico.

Preferentemente son apropiados como radicales alcohilos monovalentes R los que contienen un átomo de carbono terciario en la posición α con respecto al agrupamiento de éster

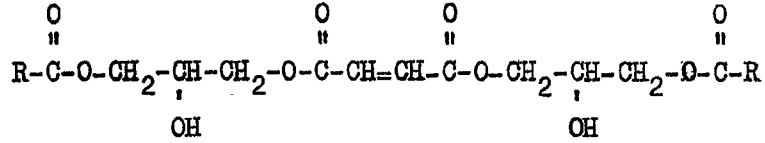
30

carboxílico.



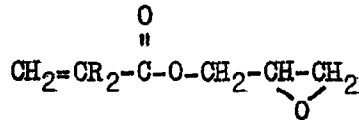
(R₂ = H o CH₃) o respectivamente

5



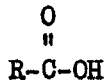
10

Otra posibilidad de obtener tales compuestos consiste en hacer reaccionar ésteres glicidílicos de ácidos carboxílicos no saturados olefinicamente en posición α,β, por ejemplo



15

pudiendo R ser H o CH₃, con ácidos monocarboxílicos



en los que R tiene el significado indicado más arriba.

20

Especialmente preferidos como componente (a) son los productos de la reacción entre éster (met-)acrilglicídicos y ácidos carboxílicos con un radical alcohilo ramificado que presenta un átomo de carbono terciario en posición α con respecto al grupo carboxilo, tal como, por ejemplo, "Versaticsaure" [®] con 9 ó respectivamente 11 átomos de

25

carbono, o bien los productos de la reacción entre ácido (met-)acrílico y ésteres glicidílicos de ácidos carboxílicos que contienen átomos de carbono terciarios en posición α (por ejemplo, éster glicidílico del ácido "Versaticsaure").

30

Como componente (b) que es hecho reaccionar con (a) para obtener los compuestos con contenido de grupos de uretano, hay que considerar compuestos con al menos uno y



preferentemente 2 ó 3 agrupamientos de isocianatos. Los agrupamientos de isocianatos pueden estar enlazados a radicales hidrocarburos u otros radicales alifáticos, aromáticos, alicíclicos o alicíclicos. Isocianatos apropiados son, por ejemplo, el hexametilendiisocianato, el isoforendiisocianato, el 2,4 ó respectivamente 2,6-toluilendiisocianato y el 2,2,4-trimetilhexandiisocianato,

El componente (a) se hace reaccionar con el componente (b) generalmente en cantidades equivalentes, con relación a los agrupamientos de hidróxilos o respectivamente de isocianatos, si bien los dos componentes pueden ser empleados también a un exceso o defecto de hasta 20% de equivalencia. La reacción entre (a) y (b) puede llevarse a cabo, mediante la adición de un catalizador apropiado, tal como por ejemplo, 1,4-diazobiciclo-(2,2,2)-octano, ya a temperaturas de 0 hasta 150°C, eventualmente en presencia de disolventes inertes. En el caso de ser empleados disolventes inertes, tales como, por ejemplo, ésteres o éster de alcohol etílico, hay que extraer el disolvente empleado, antes de la adición del componente (B), eventualmente en el vacío. Puede ser también ventajoso llevar a cabo la reacción de adición en presencia del componente (B) o de parte del mismo.

(B) Como compuestos copolimerizables, no saturados olefínicamente, que hayan de ser mezclados con el componente (A), deben ser considerados compuestos copolimerizables usuales, sin saturar olefínicamente una o varias veces y líquidos o sólidos a temperatura ambiente, por ejemplo, compuestos vinílicos, tales como aromáticos vinílicos, como pueden ser por ejemplo, el estireno, el viniltolueno, el divinilbenzol, el α -metilestireno, el vinilheterociclono,



derivados del ácido acrílico y del ácido metacrílico,, tales como los ésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico con alcoholes de cadena recta, ramificados o cíclicos, mono y polivalentes, en especial bivalentes, que contengan eventualmente agrupamientos de éteres, con 1 a 8 átomos de carbono, tales como por ejemplo, ésteres metílico, etílico, propílico, isopropílico, n-butílico, isobutílico, terc-butílico, hexílico, ciclohexílico, 2-etilhexílico, monílico, decílico, dodecílico y octadecílico del ácido acrílico, éster metílico del ácido metacrílico, éster butílico del ácido metacrílico, glicoldiacrilato, glicoldimetacrilato, 1,2, ó 1,3-propandioldiacrilato, butandiol diacrilato , hexandioldiacrilato, dietilenglicoldiacrilato, trietilenglicoldiacrilato, dipropilenglicoldiacrilato, neopentilglicoldiacrilato, pentaeritroldiacrilato, pentaeritroltriacrilato, pentaeritroltetraacrilato, los correspondientes dimetacrilatos de dioles, monoésteres acrílicos y metacrílicos de dioles, tales como propilenglicolacrilato o propilenglicolmetacrilato, dietilenglicolmonoacrilato, dialcoholésteres fumáricos, tal como, por ejemplo, dibutiléster fumárico, así como mezclas de estos compuestos. Asimismo son apropiados como soluciones en al menos uno de los monómeros citados, la acrilamida, la metacrilamida y sus productos de metilolización, eterificados eventualmente con alcoholes que contengan 1 a 8 átomos de carbono, así como, en cantidades secundarias de hasta 30% en peso con relación a la cantidad total del componente (B) o respectivamente de la mezcla de tales componentes, ácidos carboxílicos no saturados olefínicamente, tales como el ácido acrílico, el metacrílico, el itacónico o semiésteres maleicos.



Preferentemente se emplean como componente (B) los mono y diésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico con dioles que contengan 2 hasta 10 átomos de carbono, y/o los ésteres del ácido acrílico con un monoalcohol que contenga 4 hasta 10 átomos de carbono.

5

La mezcla (A) + (B) contenida como componente formador de aglomerante en el agente de recubrimiento conforme al invento, contiene el componente (A) generalmente en una cantidad de 10% a 90%, con preferencia de 45% a 80% en peso, y el componente (B) es una cantidad de 90% a 10%, con preferencia de 55% a 20% en peso.

10

Como cargas usuales en la industria de los barnices y que eventualmente pueden ser empleadas a la vez en el agente de recubrimiento conforme al invento, deben considerarse pigmentos y cargas como, por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de hierro, ftalocianinas, carbonato cálcico, por lo general en cantidades de hasta 90% en peso con relación a (A) + (B), así como colorantes solubles en la mezcla (A) + (B) en cantidades secundarias de hasta 20% en peso, tales como por ejemplo, "Neozaponfeuerrot"[®] y "Sudanblau"[®], agentes de igualación, tales como, por ejemplo lactato de butilo o aceites de siliconas, antiespumantes, plastificantes usuales, tales como, por ejemplo, aromáticos, alcoholes, ésteres o cetonas, inhibidores de la polimerización, tales como, por ejemplo, hidroquinona, p-terc.-butilpirocatequina, y/o productos para opacificar, tal como, por ejemplo, dióxido de silicio muy disperso.

15

20

25

La obtención de mezclas homogéneas a partir de los diversos componentes tiene lugar mezclando los diversos componentes en grupos mezcladores usuales.

30



El Agente de recubrimiento conforme al invento es apropiado para recubrir superficies metálicas, tales como, por ejemplo, piezas de hierro, acero o aluminio, así como vidrio, cerámica, porcelana, madera, papel, plásticos; es apropiado tanto para superficies porosas, como para superficies lisas.

Como procedimientos para la aplicación de la mezcla formadora de aglomerante, convenientemente presente en estado fluido, se pueden considerar los procedimientos de aplicación usuales, tales como, por ejemplo, pulverización, inmersión, flujo, laminado, recubrimiento por rasqueta o recubrimiento por extrusión.

Se ha comprobado ser conveniente aplicar el agente de recubrimiento en un espesor de capa de hasta 500 μm , en especial de 20 hasta 200 μm .

Como radiación ionizante para el endurecimiento de los recubrimientos deben considerarse los rayos α , los rayos X, los rayos γ , la radiación mixta liberada en reactores nucleares y, con preferencia, los haces de electrones.

Fuentes de radiación apropiadas son, por ejemplo, cobalto 60, reactores nucleares y generadores Van de Graaf para haces de electrones, y otros generadores, de haces de electrones corrientes en el comercio, Los grupos usuales para la generación de rayos ionizantes y haces de electrones han sido descritos, por ejemplo, en A. Charlesby, Atomic Radiation and Polymers, 1960, Pergamont Press, Oxford. La energía de radiación aplicada depende del espesor de la capa de los recubrimientos que se desea endurecer. Para el procedimiento conforme al invento ha demostrado ser especialmente ventajosa una radiación electrónica generada con una tensión de acele-



ración de 100 KV a 500 KV, en especial de 150 KV a 400 KV.

5 La dosis de radiación precisa para el endurecimiento depende en cierto grado de la composición de la mezcla de compuestos orgánicos no saturados olefinicamente que se pretende endurecer, si bien oscila por lo general dentro de una gama comprendida 1 Mrad. y 50 Mrad., siendo con preferencia inferior a 20 Mrad. Especialmente al faltar estructuras aromáticas, bastan para el endurecimiento dosis relativamente bajas. Es conveniente llevar a cabo la radiación bajo
10 exclusión de aire (por ejemplo, en gas inerte o recubrimiento con una hoja).

15 La duración de la radiación depende de la intensidad de la misma, de la separación entre la fuente de radiación y el recubrimiento que se trata de endurecer, y del espesor de capa del mismo.

Para llevar a cabo el endurecimiento del agente de recubrimiento conforme al invento, se emplea convenientemente un dispositivo, en el que el sustrato recubierto con el recubrimiento que ha de ser endurecido se pasa bajo la fuente de radiación sobre una cinta continua. En instalaciones de barnizado apropiadas de este tipo, se pueden alcanzar
20 con los agentes de recubrimiento conforme al invento velocidades de la cinta continua de hasta 60 m/minuto.

25 El agente de recubrimiento conforme al invento se caracteriza por un manejo fácil, alta velocidad de endurecimiento y propiedades muy ventajosas de los recubrimientos obtenidos con él. Los recubrimientos obtenidos conforme al invento tienen una adherencia buena sobre el sustrato, poca tendencia a decolorarse, buena resistencia frente a los disolventes, y buenas propiedades mecánicas. El procedimiento
30



conforme al invento permite además ajustar a medida la elasticidad y la densidad de reticulación.

Las partes y tantos por ciento citados en los ejemplos, son partes en peso y respectivamente tantos por ciento en peso.

5

Ejemplo 1

250 partes del éster glicidílico de una mezcla de ácidos carboxílicos terciarios α -ramificados, con 9 hasta 11 átomos de carbono (por ejemplo "Cardura E" de la Deutsche Shell Aktiengesellschaft), y 72 partes de ácido acrílico se calientan a 40°C en un matraz de cuatro bocas, junto con 0,1 partes de hidroquinona. Como catalizador se agregan 0,25 partes de trietilamina, y la temperatura se eleva a 100°C. En un índice de ácido = 0, la carga se deja enfriar hasta temperatura ambiente, y a continuación se agregan lentamente a gotas, bajo atmósfera de nitrógeno y agitando constantemente, 87 partes de diisocianato de toluileno, de tal modo que la temperatura no sobrepasa los 30°C. En la reacción con el diisocianato, se puede agregar trietilendiamina (1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano "Dabco") en calidad de catalizador. El producto de la reacción así obtenido se divide en dos partes, cada una de las cuales se disuelve al 75% en

10

15

20

a) butandiol-1,4-diacrilato y respectivamente
b) 2-hidroxietilacrilato.

25

Las soluciones obtenidas conforme a "a" y "b" se aplican por rasqueta, con un espesor de capa de aproximadamente 60 μ m sobre una chapa de acero pretratada, y en una instalación de haces de electrones de 300 KV, se irradian bajo gas protector con una intensidad de corriente de 50 mA.

30

La velocidad de la cinta continúa con la que las muestras



son conducidas a través del espacio de radiación, puede ser elevada hasta 60 m/minuto. Se obtienen inmediatamente recubrimientos duros, no pegajosos y resistentes al rayado, que se caracterizan por buena adherencia, elasticidad y resistencia a los disolventes.

Ejemplo 2

Se repite el procedimiento conforme al ejemplo 1, si bien el diisocianato de toluileno se sustituye por una cantidad equimolar de isoforondiisocianato. Se obtienen productos con las mismas buenas propiedades de endurecimiento que en el ejemplo 1, si bien con mejor resistencia a la intemperie.

Ejemplo 3

El procedimiento se repite de manera correspondiente al ejemplo 1, si bien el diisocianato de toluileno se sustituye por una cantidad equimolar de diisocianato de hexametileno. Se obtienen productos que son comparables a los del ejemplo 2.

Los términos en que se ha redactado esta memoria deberán tomarse en sentido amplio, no limitativo.

NOTA DE REIVINDICACIONES

Se reivindica como de propia y nueva invención a favor de la firma BASF Farben + Fasern AG., con domicilio en Esplanade 36a, HAMBURG (Alemania Federal), lo especificado en las siguientes reivindicaciones:

1a.- Procedimiento para la preparación de un agente de recubrimiento endurecible por radiación ionizante como componente formador de aglomerante, caracterizado en que se hace reaccionar



5 acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque, como componente B copolimerizable, se emplea al menos un éster mono o polivalente del ácido acrílico o del ácido metacrílico con alcoholes mono o polivalentes, eventualmente mezclado con otros compuestos copolimerizables.

10 4a.- Procedimiento para la preparación de un agente de recubrimiento endurecible por radiación ionizante, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque, como componente B copolimerizable, se emplean mono y/o diésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico, con alcoholes bi o polivalentes.

5a.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN AGENTE DE RECUBRIMIENTO ENDURECIBLE POR RADIACION IONIZANTE".

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

Madrid, 8 de octubre de 1.973.

P.A. de la firma BASF Farben + Fasern AG.

Victor Gil Vega: