



PATENTE DE INVENCIÓN

Le A 14 672-Sp.

419797

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE MASAS DE RESINA
ENDURECIBLES POR LUZ ULTRAVIOLETA F.C. 6-9-75

Int. Cl.: C08B

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

Las masas de revestimiento que contienen poliésteres insaturados a base de ácidos dicarboxílicos α, β -insaturados y monómeros copolimerizables, así como fotoiniciadores, se pueden endurecer, como es sabido, por los efectos de la luz ultravioleta.

419797



- En la práctica se aplican las formulaciones preparadas de ellos en capas hasta aproximadamente 1 mm sobre maderas u otras bases, y pasándolos a lo largo de fuentes de luz ultravioleta adecuadas, se endurecen en pocos minutos. Tales sistemas se describen por ejemplo en DAS 1.694.149. La influencia inhibidora 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 como delgada capa limitadora en la superficie.
- 5.
10. Por otra parte se secan también aquéllos poliésteres disueltos en estireno durante el endurecimiento mediante luz ultravioleta, libres de pegajosidad, que por un contenido en determinadas agrupaciones éter ya no están expuestos al efecto inhibidor del oxígeno del aire. Tales sistemas endurecen en el tiempo de irradiación usual en la práctica a revestimientos de alto brillo sin que sea necesario retirar una película de parafina matizante por esmerilado. Las soluciones de poliésteres de esta clase se describen asimismo en DT-AS 1.649.149 y en la solicitud de patente alemana P 21 13 998.0.
- 15.
20. Como ya se ha mencionado, encuentran las mezclas endurecedoras bajo luz ultravioleta de poliésteres de ácidos dicarboxílicos α, β -insaturados y alcoholes polifuncionales en mezcla con estireno amplia aplicación para el recubrimiento de maderas y de otros materiales usuales en el lacado de muebles. El aglutinante empleado en las formulaciones utilizadas y las fuentes de luz disponibles implican tiempos de endurecimiento de 0,5 - 2,0 minutos.
- 25.
30. Una aceleración de estos procesos de secado mediante aumento de la reactividad de las masas de resina endurecedoras bajo la luz ultravioleta es, desde luego, deseable ya que



419797

- Los tiempos de los compases en la industria de las maderas y del mueble se pueden acortar más aún. Una mayor velocidad de secado de los sistemas endurecedores por luz ultravioleta abriría la vía hacia nuevas múltiples aplicaciones, así por ejemplo, para el recubrimiento de productos de impresión o el empleo como aglutinante para colores de impresión endurecedores bajo la luz ultravioleta. En estos terrenos de aplicación se ha de efectuar el secado en el plazo de pocos segundos teniendo en cuenta la alta velocidad de las modernas máquinas impresoras.

El objeto de los estudios era por lo tanto desarrollar sistemas endurecedores por luz ultravioleta que endurezcan en un tiempo considerablemente más corto sin ser inhibidos por el oxígeno del aire.

- En el pasado no han faltado intentos para desarrollar tales sistemas de resina. 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 tintas de impresión endurecedoras bajo luz ultravioleta. Para el empleo como aglutinantes para lacas que se aplican en capas gruesas y que se pueden endurecer en el breve tiempo disponible a revestimientos que satisfagan la práctica, tales sistemas no son adecuados. Las películas obtenibles de ellos son, en capas de más de pocas micras, sólo de constitución gelatinosa y frecuentemente no satisfacen ni siquiera la exigencia de la práctica de ser resistentes a la abrasión, lo que se ha de imponer a los colores de impresión.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que las mezclas de determinados poliésteres insaturados con alquil- y/o cicloalquil- y/o aralquil- y/o alqueniléteres de la N-meti



419797

lolacrilamida y/o -metacrilamida, así como fotoiniciadores, dan masas de revestimiento endurecedoras a la luz ultravioleta que en pocos segundos endurecen a revestimientos libres de pegajosidad, sólidos, cuando son irradiados por luz ultravioleta, tal y como es producida por las lámparas de alta presión de mercurio usuales en la práctica.

- Objeto de la invención es por lo tanto, un procedimiento para la obtención de masas de resina endurecibles por luz ultravioleta, por lo que se mezclan
5. a) 10 - 90 % en peso de un poliéster a base de ácidos dicarboxílicos α , β -etilénicamente insaturados y con un contenido en agrupaciones β , γ -etilénicamente insaturadas, b) 90 - 10 % en peso de un alquil- y/o cicloalquil- y/o aralquil- y/o alqueniléter de la M-metilolacrilamida y/o -metacrilamida y c) 0,3 - 10 % en peso, referido a la suma de los componentes a) y b) de un fotoiniciador, preferentemente de la clase de las benzofenonas halogeno alquiladas, así como en caso dado uno o más componentes de resinas compatibles con ellos.
- 10.
- 15.

- Dichas masas son utilizables para la obtención de revestimientos, colores de impresión y masas de aplicación a espátula.
- 20.

- Poliésteres insaturados en el sentido de la invención son los condensados que están constituidos de ácidos dicarboxílicos α , β -etilénicamente insaturados, tales como ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacoico, y compuestos hidróxi mono- y/o bifuncionales que contienen en la molécula una o varias agrupaciones éter β , γ -etilénicamente insaturadas, como por ejemplo, trimetilolpropano-mono- y/o -dialiléter, glicerínmono- y/o -dialiléter, pentaeritritmono-, di- ó trialiléter. La proporción en ácido dicarboxílico de los condensados
- 25.
- 30.



419797

- empleados según la presente invención puede estar constituida hasta en 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 tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido malóico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido norbornendicarboxílico, ácido hexacloronorbornendicarboxílico. Además se pueden emplear al mismo tiempo todos los alcoholes polifuncionales usuales, tales como etilenglicol, propandiol-1,2 y -1,3-, butandiol-1,2 y -1,4, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, neopentilglicol, ciclohexandiol-1,2, 2,2-bis-(p-hidroxiciclohexilpropano), 1,4-bismetilolciclohexano. Especial preferencia tiene, sin embargo, el empleo simultáneo de éterglicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, así como los monoalquiléteres de estos glicoles en cantidades de 0 a 70 moles-%, referido a los componentes hidroxil empleados.

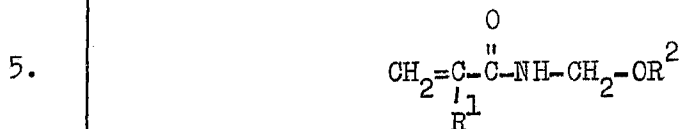
- Los poliésteres descritos en lo anterior se pueden obtener según los procedimientos usuales de la condensación en fusión o esterización azeotrópica, empleándose en este último de los casos los catalizadores para ellos usuales, conocidos por los especialistas. De caso en caso puede ser indicado emplear, en la obtención de los poliésteres, inhibidores de la polimerización, tales como hidroquinona, benzoquinona, 3-metilpirocatequina ó compuestos de metal en cantidades usuales en la práctica de un 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.

- Los alquil- y/o cicloalquil- y/o aralquil- y/o al-



419797

queni-éteres de la N-metilolacrilamida y/o N-metilolmetacrilamida que se pueden emplear en las masas endurecibles por luz ultravioleta según la presente invención son, por ejemplo, los compuestos de fórmula general



donde R^1 significa H, CH_3 , R^2 significa alquilo (C_1-C_{12}), cicloalquilo (C_3-C_{12}), alqueniilo (C_2-C_8) u aralquilo (C_7-C_8).

Estos compuestos se obtienen fácilmente según procedimientos conocidos. Por ejemplo se pueden obtener según

10. DT-AS 1.002.326 de N-metilolacrilamida o -metacrilamida y el alcohol correspondiente por reacción en presencia de catalizadores ácidos o, como se describe en DT-AS 1.281.438, por reacción directa de paraformaldehído y acril o metacrilamida con un alcohol, asimismo en presencia de un catalizador ácido. Com-
15. puestos adecuados son aquí, por ejemplo:

metoximetilacrilamida, metoximetilmetacrilamida, butoximetilacril- y -metacrilamida, propoximetilacril- y -metacrilamida, etoximetilacril- y -metacrilamida, pentanoximetilacril y -metacrilamida, hexanoximetilacril- y metacrilamida,

20. ciclohexanoximetilacril- y metacrilamida, benciloxiacrilamida y -metacrilamida, así como, en una forma de ejecución especial de la invención, el aliléter de la N-metilolacrilamida, el aliléter de la N-metilolmetacrilamida así como los correspondientes compuestos de metalilo.

25. Estos monómeros de vinilo se destacan, además de



por una elevada reactividad, por una volaticidad extremadamente reducida. Esto conduce a que las masas según la presente invención sean inodoras y tampoco después de una larga permanencia en los cilindros de aplicación muestren tendencia alguna a espesar.

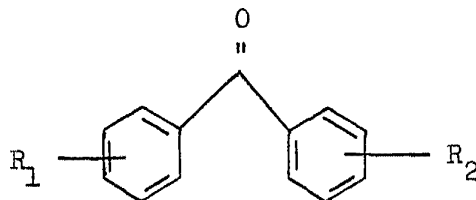
5.

Los fotoiniciadores adecuados que se pueden emplear en las masas de resina endurecedoras por luz ultravioleta son la 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 pueden emplear el cloruro fenacílico, bromuro fenacílico, cloruro desílico (α -cloro- α -fenilacetofenona) y otros fotoiniciadores halogenados.

10.

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

15.



en la que R_1 significa CH_2-X , $CH-X_2$, CX_3 , R_2 significa H, CH_3 , CH_2-X , $CH-X_2$, CX_3 y X significa cloro, bromo, iodo.

20.

Tales compuestos se describen en DT-OS 1.949.010. También se pueden emplear las mezclas de los compuestos allí reivindicados.

25.

Las masas de resina endurecibles por luz ultravioleta según la presente invención se caracterizan por una reactividad sorprendentemente alta en el endurecimiento bajo las



Lámparas de mercurio 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 aglutinantes para los colores de impresión endurecedores por la luz ultravioleta se caracterizan por una buena resistencia a la abrasión ya inmediatamente después del proceso de endurecimiento.

5.

Las masas de resina pueden contener aditivos según las necesidades de la finalidad de empleo. Por ejemplo, se pueden adicionar los materiales de carga usuales, tales como ácido silícico, talco, creta, espato ligero y pesado, sin impedir por ello la fotoreacción. Si se ha de efectuar una aplicación como aglutinante para colores de impresión endurecedores por luz ultravioleta, entonces se pueden emplear los pigmentos usuales, tales como los pigmentos orgánicos de la serie azoica (véase Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, tomo 13 pág. 809); los colorantes antraquinónicos (véase Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, tomo 13, 1952, pág. 693) y los pigmentos quinacridónicos, pigmentos inorgánicos, tales como dióxido de titanio, pigmentos de hierro, cromo y zinc, así como hollín en las cantidades usuales en la práctica.

10.

15.

20.

Se pueden emplear al mismo tiempo absorbedores de ultravioleta, posteriores estabilizadores, peróxidos orgánicos, si la finalidad de empleo lo exige.

25.

Asimismo es también posible una combinación con otras resinas, por ejemplo, las mencionadas en las tablas de materias primas para lacas de Dr. Erich Karsten (4ª edición, 1967, Curt R. Vincentz-Verlag, Hannover). Siempre que esté dada su miscibilidad y las resinas adicionadas no retrasen el proceso de endurecimiento, por ejemplo, por la existencia

30.

419797



de grupos inhibidores, tales como grupos OH fenólicos, se pueden emplear tales aditivos que pueden ascender hasta un 50 % en peso de mezcla, con objeto de optimar las masas de resina endurecedores por la luz ultravioleta.

5. Según la viscosidad de las masas de resina reivindicadas, que como se aprecia fácilmente depende en primer lugar del peso molecular del poliéster y de la proporción de mezcla de los componentes, se pueden aplicar diferentes procedimientos de aplicación. Por ejemplo, la aplicación se puede
10. realizar por laminación, riego, pulverización, espatulado, impresión o a brocha. Así aplicadas, las masas de resina endurecedoras por la luz ultravioleta de la presente invención son adecuadas para el recubrimiento o impresión de papel, madera, cartones, cuero, material sintético, textiles, metal, vidrio y
15. otros materiales sobre los cuales, en un breve período de tiempo, se ha de producir un revestimiento sólido.

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

EJEMPLO 1

20. 2552 partes de ácido fumárico y 451 partes de propilenglicol-1,2 se calientan lentamente a 150°C conduciendo nitrógeno por encima. A esta temperatura se agregan 1441 partes de dietilenglicol, 941 partes de trimetilolpropandialiléter, 428 partes de dietilenglicolmonobutiléter y 0,34 partes de hidroquinona. La temperatura interior se aumenta en 10° por hora a 180°C y se condensa hasta que se han liberado un 98 % de la cantidad teórica de agua.

25. Un buen control sobre el estado de esterificación lo permiten las mediciones de la viscosidad y del índice ácido
30. La condensación de interrumpe preferentemente a una viscosidad



419797

de 19,5 seg. en la copa DIN (al 50 % en estireno) o con un índice ácido de 30 (Índice OH 80 aproximadamente).

- 100 partes de resina de poliéster insaturada se mezclan con 20 partes de N-metilolacrilamidoaliléter y en cada
5. caso con 3 partes de cloruro p-benzoilbenzámico o bien 3 partes de benzoinisopropiléter. Las viscosidades de las dos mezclas ascendieron a 150 poise. Mediante un cilindro de goma se aplicaron las masas de resina en capa igualmente delgada sobre hojas de cartón blanco. A continuación se endureció por
10. el procedimiento de pasada bajo cuatro lámparas de alta presión de mercurio (Philips HTQ, separación de las lámparas 25 cm) a una distancia de 5 cm hasta terminar de secar. Los preparados con cloruro p-benzoilbenzámico necesitaron 5 segundos los de benzoinisopropiléter 11 segundos. Los recubrimientos
15. estaban duros después de este tiempo de irradiación, totalmente libres de pegajosidad y tenían un alto brillo. El espesor de capa era de 3 - 5 μ con una cantidad aplicada de 5 - 8 g/m². Aumentando el contenido del fotoiniciador en cada caso a un 5 % se presentó el secado en el caso del cloruro p-benzoil-
20. benzámico en 2 segundos, en el caso del benzoinisopropiléter en 5 segundos.

EJEMPLO 2

- De 2550 partes de ácido fumárico, 459 partes de propilenglicol, 1470 partes de dietilenglicol, 989 partes de
25. trimetilolpropandialiléter, 463 partes de dietilenglicol monobutiléter y 0,34 partes de hidroquinona se preparó según el ejemplo 1 un poliéster insaturado. La condensación se interrumpió a 15,0 seg. en la copa DIN-4 (al 50 % en estireno) y
30. 85 partes del poliéster aislado se mezclaron con 15 partes de N-metilolacrilamidoaliléter = mezcla A y 15 partes de N-metoxi



419797

metilmetacrilamida = mezcla B.

5. Ambas mezclas se mezclaron en cada caso con 2,50 partes de cloruro p-benzoilbenzalico o bien con 2,50 partes de benzoinisopropiléter. La viscosidad de las mezclas ascendió también aquí a 130 Poise. Las masas de resina se aplicaron como descrito en el ejemplo 1 sobre cartón blanco y se irradiaron. Se obtuvieron los siguientes resultados.

Tabla:

Fotoiniciador	Mezcla	Tiempo de secado [seg.]
Cloruro p-benzoilbenzalico 2,5 %	A	5
	B	6
Benzoinisopropileter 2,5 %	A	11
	B	13

10. EJEMPLO COMPARATIVO 1

70 partes de la resina de poliéster descrita en el ejemplo 1 se mezclan con 30 partes de estireno. Pruebas de esta masa de resina se mezclan al 2,5 % con benzoinisopropiléter y con cloruro p-benzoilbenzalico. Como en el ejemplo 1 se aplicaron sobre cartón blanco y se irradiaron. La mezcla con benzoinisopropiléter endureció después de 13 segundos, la que tenía cloruro p-benzoilbenzalico después de 23 segundos, a revestimientos totalmente libres de pegajosidad y duros.

20. EJEMPLO 3

100 partes de la resina de poliéster obtenida según el ejemplo 2 se mezclaron con 50 partes de N-metilolacril-

419797



- amidoaliléter y en cada caso se mezcló con 3,75 partes de cloruro p-benzoilbenzánico o bien benzoinisopropiléter. La viscosidad de la mezcla ascendió aproximadamente a 25 Poise. Las masas de resina se aplicaron mediante una rasqueta en capas
5. igualmente delgadas sobre cartón blanco. Por el procedimiento de pasada se irradiaron a continuación bajo 4 lámparas de alta presión de mercurio (Philips HTQ-4, separación de las lámparas 25 cm) a una distancia de 5 cm hasta secar totalmente. El preparado con cloruro p-benzoilbenzánico precisó para secar
10. 8 segundos, el preparado con benzoinisopropiléter 16 segundos. Los recubrimientos estaban después de este período de irradiación duros, libres de pegajosidad y tenían un alto brillo. El espesor de la capa ascendió a 20μ con una cantidad aplicada de 25 g/m^2 .

15. EJEMPLO 4

- Masas de resina, obtenidas según el ejemplo 3 se aplicaron con un estirador de películas (ancho del intersticio 500μ) sobre placas de vidrio. A continuación se endurecieron bajo la irradiación de 4 lámparas de alta presión de mercurio (Philips HTQ, separación entre lámparas 25 cm) a una distancia de 7 cm. Hasta obtener un secado total se precisaron,
20. en el caso del cloruro p-benzoilbenzánico, 20 segundos, en el caso del benzoinisopropiléter, 40 segundos. Los recubrimientos estaban después de este tiempo duros, totalmente libres de
25. pegajosidad y tenían alto brillo. El espesor de capa ascendió a 320μ , con una cantidad de aplicación de 400 g/m^2 .

EJEMPLO 5

- 100 partes de resina de poliéster insaturado según el ejemplo 1 se mezclaron con 50 partes de N-metilolacrilamido
30. aliléter y en cada caso con 3,75 partes de cloruro p-benzoilbe



- zállico o bien benzoinisopropiléter. Las viscosidades de las mezclas ascendieron a unos 25 Poise. Para obtener una masa de aplicación a espátula se mezcló con 80 partes de talco y 40 partes de polvo de espato ligero. La masa así obtenida se aplicó mediante una máquina de aplicación espátula en una cantidad de 100 g/m^2 sobre placas de virutas. A continuación se secó 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-benzoilbenzálico se necesitaron 20 segundos, en el caso del benzoinisopropiléter 30 segundos. Los recubrimientos estaban después de este tiempo duros, esmerilables y mostraban buena adherencia para un ulterior lacado de cobertura.

15.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarse 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 invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania, con el No. P 22 51 469.8 de fecha 20 de Octubre de 1.972, acciéndose 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 OBTENCION DE MASAS DE RESINA ENDURECIBLES POR LUZ ULTRAVIOLETA"; caracterizándose por lo siguiente:

1. Procedimiento para la obtención de masas de resina endurecibles por luz ultravioleta, caracterizado porque,

mle

419797

- 14 -



- ácidos dicarboxílicos α, β -insaturados o derivados de las mismas, formadores de ésteres, tal como ácido fumárico o anhídrido maléico se calienta lentamente a 180°C con alcanoles mono-, di- y/o trifuncionales, tal como etilenglicol, propilenglicol
5. -1,2, propilenglicol-1,3, butandiol-1,2, butandiol-1,4, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, con dioles conteniendo grupos éter, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dioles conteniendo grupos éter β, α -insaturados y polioles, tales como trimetilolpropano mono- y/o -dialiléter, glicerinmono- y/o -dialiléter, pentaeritritomono-, di- y trialiléter, en agua de condensación disociada, se extrae mediante una corriente de gas inerte, se estabiliza con hidroquinona u otro estabilizador usual, 10 - 60 partes en peso de la masa altamente viscosa así obtenida, se disuelve en
10. 90 - 40 partes en peso de un alquil- y/o cicloalquil- y/o aralquil- y/o alqueniléter de la N-metilol- (MET)acrilamida, concretándose a 100 las mencionadas partes en peso, y se incorporan 0,3 - 10 % en peso, referido a la masa obtenida de esta manera, de un fotoiniciador que preferentemente se derivará de la clase de las benzofenonas halogenoalquil-sustituídas, se amasa o bien se incorpora en cualquier otra forma mecánica.
15. 20.

2. Procedimiento para la obtención de masas de resina endurecibles por luz ultravioleta, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 25.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 ENE. 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

I. GÓMEZ ACEBO Y MODET

P. P. Firmado: L. Gota Fernández

ME