

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO	(10) A 1
	440.712	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	
	4-9-1975	

PATENTE DE INVENCIÓN

P.- 61.000
K 161 SPA

(20) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(21) NUMERO		
39019/74	6-9-74	Gran Bretaña

(4) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G/B41M	

(64) TITULO DE LA INVENCIÓN
"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS RESINOSOS ELENICAMENTE INSATURADOS CURABLES POR RADIACION UV"

(71) SOLICITANTE (S)
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

(72) INVENTOR (ES)
Johannes Wilhelmus Jozef KOOP y Jack Marten PAL

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

La presente invención se refiere a nuevos compuestos resinosos etilénicamente insaturados y a su preparación. Los nuevos compuestos se pueden curar por radiación U.V., y son particularmente útiles para aplicación en composiciones de revestimiento y tintas de imprimir. Son ventajas especiales de los presentes compuestos etilénicamente insaturados el rápido curado por radiación U.V., y la ausencia de pegajosidad tras el curado (la pegajosidad tras el curado es uno de los inconvenientes más molestos, causado por inhibición al aire, que presentan muy frecuentemente este tipo de resinas). Las valiosas propiedades de los nuevos compuestos resinosos se atribuyen a su estructura y a la selección de componentes para su preparación. La invención se refiere además a composiciones que contienen además otros compuestos etilénicamente insaturados que tienen una viscosidad baja, y a composiciones que contienen otros tipos de aditivos, tales como fotoiniciadores, cargas, colorantes y pigmentos. La invención se refiere además al uso de los nuevos compuestos en procedimientos de curado por radiación.

En los años recientes se han desarrollado procedimientos para curar resinas etilénicamente insaturadas por radiación, en particular por radiación con rayos electrónicos y por luz U.V. Tales procedimientos de radiación pueden hallar aplicación en el campo de los re-

vestimientos superficiales, y para tintas de imprimir. Estos procedimientos permiten un curado muy rápido, a temperatura ambiente, de manera que los substratos planos con un recubrimiento de materiales resinosos sin curar se pueden transportar a gran velocidad a un lugar en el que una corta exposición a la radiación efectuará el curado de los materiales resinosos, y el artículo tratado se puede seguir tratando sin pérdida de tiempo. El interés en el curado por rayos electrónicos ha conducido a propuestas de ciertos tipos de resinas. La ventaja del curado por rayos electrónicos es la muy alta energía de los electrones emitidos, que es usualmente entre 100.000 y 500.000 electrón-voltios; esta energía es lo bastante alta para iniciar la polimerización de sustancialmente cualquier tipo de compuesto etilénicamente insaturado sin uso de materiales auxiliares. Sin embargo, el inconveniente es el muy alto coste del generador de electrones, y del pesado y complicado apantallamiento que es necesario para proteger al personal de producción frente a los rayos X emitidos cuando se frenan los electrones.

La radiación U.V. como iniciadora de polimerización tiene la ventaja de un coste menor de aparato y apantallamiento; sin embargo, la energía cuántica es considerablemente menor (3,3 electrón-voltios para radiación U.V. de 360 nm), y se requiere el uso de fotoiniciadores

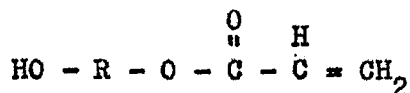
(también llamados sensibilizadores) para iniciar la polimerización. Dado que la radiación U.V. tiene menor energía que el rayo electrónico, se requerirán selecciones más específicas de materiales resinosos para un curado completo y rápido. En la práctica, las resinas para curado con U.V. han sido generalmente del tipo de poliéster insaturado.

Un inconveniente común a la mayoría de las resinas en los sistemas de curado por radiación es el fenómeno de inhibición al aire, lo que significa que en contacto con el aire la superficie de la capa curada tiende a permanecer pegajosa aunque las partes subyacentes de la capa se hayan endurecido completamente. Este fenómeno se ha de eliminar a menudo por medidas adicionales para proteger la superficie del material no curado frente a la interacción con oxígeno, tal como el uso de cera de parafina para cubrir la superficie, o el uso de gas inerte en el pasillo transportador, o cubriendo la superficie con una hoja termoplástica transparente delgada.

La invención se refiere a un material resinoso adecuado para curado rápido por radiación U.V. en contacto con el aire, para proporcionar un material curado que tiene una superficie exenta de pegajosidad, sin precauciones específicas.

Algunas ventajas adicionales estarán claras por la siguiente memoria descriptiva.

La invención proporciona un compuesto resinoso etilénicamente insaturado, curable por U.V., que comprende el producto de reacción de (I) una mol de un compuesto polihidroxílico que tiene m grupos hidroxilo por molécula, donde m tiene un valor de al menos 2, (II) n moles de un diisocianato, (III) 1 a n moles de un aducto de cantidades equivalentes de ácido acrílico y un éster glicídico de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados, en los cuales ácidos carboxílicos el grupo carboxilo está unido a un átomo de carbono terciario o cuaternario, y los cuales ácidos carboxílicos tienen 9 a 11 átomos de carbono por molécula, y (IV) (n-1) a 0 moles de un acrilato de hidroxialcoholo de fórmula:



donde R es un grupo alcoholo divalente, siendo la suma del número de moles de los componentes (III) y (IV) igual a n, siendo n menor que o igual a m, y siendo el valor de n al menos 2.

Los compuestos polihidroxílicos (I) tienen preferiblemente 2 a 6, más preferiblemente 3 a 6, grupos hidroxilo por molécula. Son ejemplos de compuestos polihidroxílicos los alcoholes polivalentes tales como glicerina, pentaeritrita, trimetilol-etano, trimetilol-propano,

1,2,6-hexano-triol, sorbita, y productos de reacción de esos alcoholes con óxido de etileno u óxido de propileno, en proporción molar de 1:1 a 1:20; los últimos, llamados polioles con remate, contribuyen a la flexibilidad del producto curado. Otros compuestos polihidroxílicos son productos de condensación de ácido policarboxílicos, o sus anhídridos, y opcionalmente ácidos monocarboxílicos, con un exceso de un alcohol polivalente, tal como compuesto del tipo de resina alquídica. Otros compuestos polihidroxílicos adecuados son productos sólidos de reacción de fenoles polivalentes, tal como 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano con epiclorhidrina, que tienen puntos de ablandamiento Durran entre 60°C y 100°C, y que tienen 2 a 4 grupos hidroxilo por molécula; estos productos de reacción tienen también aproximadamente dos grupos epóxido por molécula, lo que puede ser adecuado para un curado secundario más lento con poliaminas. Otros compuestos polihidroxílicos adecuados son diacrilatos de éteres diglicidílicos de fenoles polivalentes tales como 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano; los acrilatos se obtienen por reacción de 2 moles de ácido acrílico con 1 mol de dichos éteres diglicidílicos, y contienen 2 grupos hidroxilo por molécula. Otros compuestos polihidroxílicos son aceite de ricino y aceite de ricino hidrogenado; polímero de ésteres 2-hidroxialcohólicos, y opcionalmente alcohólicos, de ácido acrílico o metacrílico;

y trietanolamina. También se pueden usar mezclas de dos o más de los compuestos polihidroxílicos antes nombrados. Se prefieren los alcoholes polivalentes, en particular aquellos que tienen 2 a 6 y preferiblemente 3 a 6 grupos hidroxilo por molécula; son particularmente preferidos el trimetilolpropano y sus productos de reacción con óxido de etileno en proporción molar de 1:6 a 1:20, y la sorbita.

Son ejemplos de diisocianatos el meta- y para-fenilendiisocianato, tolueno-2,4- o 2,6-diisocianato y mezclas de esos isómeros, m-xilen-diisocianato, naptalen-1,5-diisocianato, difenil-metano-diisocianato, difenil-4,4'-diisocianato, 3,3'-dicloro-difenil-4,4'-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-difenil-4,4'-diisocianato, 3,3'-dimetil-difenil-4,4'-diisocianato, 3,3'-bisfenil-difenil-4,4'-diisocianato, 3,3'-dimetil-difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenil-éter-4,4'-diisocianato, N,N'-bis(4-metilfenil)uretídindion-3,3'-diisocianato, butano-1,4-diisocianato, hexano-1,6-diisocianato, 2,2,4-trimetil-hexano-diisocianato, dodecano-1,12-diisocianato, ciclohexano-diisocianato, di(ciclohexilmetano)-4,4'-diisocianato, 2-buten-1,4-diisocianato, sulfuro de dietilo-2,2'-diisocianato, e isoforona-diisocianato. También se pueden usar mezclas de dos o más de esos diisocianatos. El diisocianato puede ser un producto bruto, o se puede haber purificado, por ejemplo

por destilación o cristalización; los diisocianatos sólidos se pueden haber licuado para facilitar la manipulación. Un mol de diisocianato se define como la cantidad que contiene dos equivalentes de isocianato.

5 El componente III se puede preparar calentando cantidades equimolares de los componentes a temperaturas de 100 a 150°C, en presencia de un catalizador (una fosfina orgánica, una sal de fosfonio, una amina terciaria, o una sal de amonio cuaternario), y preferiblemente en presencia de un inhibidor, por ejemplo hidroquinona, hasta
10 que la determinación del contenido de epóxido muestra que la reacción es sustancialmente completa.

Los ácidos a partir de los que se preparan los ésteres glicidílicos se denominarán en lo sucesivo, para mayor conveniencia, "ácidos monocarboxílicos ramificados". En este sentido, alifático, en la definición de los ácidos monocarboxílicos ramificados, comprenderá alifático acíclico así como cicloalifático. Los ácidos monocarboxílicos ramificados se pueden obtener por reacción
15 de ácido fórmico o monóxido de carbono y agua con olefinas tales como fracciones de aceite mineral craqueado, trimero de propileno, o diisobutileno, en presencia de catalizadores líquidos fuertemente ácidos, y tales ácidos monocarboxílicos ramificados son usualmente mezclas en las
20 que el grupo carboxilo está unido predominantemente a un
25

átomo de carbono cuaternario.

El componente (IV) puede ser, por ejemplo, acrilato de hidroxietilo o acrilato de hidroxipropilo.

5 Las cantidades relativas de componentes (III) y (IV) se pueden variar, con la condición de que se use al menos 1 mol de componente (III) en la preparación de 1 mol del compuesto resinoso etilénicamente insaturado, según se ha definido antes. La cantidad de componente (III) puede variar de 1 a n moles por mol de compuesto resinoso
10 etilénicamente insaturado, y, por tanto, la cantidad de componente (IV) puede variar entre $n-1$ y 0 moles, siendo n la suma del número de moles de componentes (III) y (IV). El valor de n es igual a o menor que el valor de m; el valor mínimo para ambos es 2. En los casos en que n sea menor que m, el compuesto resinoso contendrá $m-n$ grupos hidroxilo por molécula.
15

Los compuestos resinosos etilénicamente insaturados, según se han definido antes, se preparan a partir de los componentes según se han definido antes, preferiblemente por dos vías, siendo cada vía un procedimiento en dos etapas.
20

La vía preferida es hacer reaccionar primero los componentes (III), y opcionalmente (IV), con el diisocianato, preferiblemente en presencia de un catalizador para reacciones isocianato/hidroxilo. Tales catali-
25

zadores son conocidos; son ejemplos: dilaurato de dibutil-
-estaño, naftenato de cobalto, y aminas terciarias tales
como trietil-amina, N-metil-morfolina y trietilendiamina.
Además, dado que el éster acrilato usado se puede polime-
5 rizar espontáneamente, debe haber un inhibidor, tal como
hidroquinona, presente en cantidad suficiente en cualquier
etapa de las reacciones. Se pueden considerar temperaturas
de reacción de 20 a 100°C, siendo las temperaturas de reac-
ción preferidas (usando dilaurato de dibutil-estaño como
10 catalizador) 40-80°C. Para aumentar la selectividad para
hacer reaccionar solo un grupo isocianato del diisociana-
to, los compuestos monohidroxílicos (III), y opcionalmen-
te (IV), se añaden de preferencia lentamente, a lo largo
de varias horas, al diisocianato. Si se usan ambos compo-
15 nentes (III) y (IV), se prefiere (en vista de una posible
diferencia de reactividad) hacer reaccionar cada uno de
ellos por separado con una cantidad equimolar de diisocia-
nato, y mezclar los productos resultantes; si la reactivi-
dad es aproximadamente la misma, se puede añadir una mez-
20 cla de (III) y (IV).

En la segunda etapa de esta primera vía
se añade el compuesto polihidroxílico, si se desea con
cantidades suplementarias de catalizador y/o inhibidor,
y se deja que transcurra la reacción, preferiblemente a
25 una temperatura similar a la de la primera etapa, hasta

que el análisis de isocianato muestra que la reacción es sustancialmente completa. Esta vía permitirá preparar compuestos resinosos que tienen grupos hidroxilo libre ($m-n$ por molécula).

5 La primera vía se define como un procedimiento para preparar un compuesto resinoso etilénicamente insaturado, curable por U.V., donde se hacen reaccionar primero n moles de un diisocianato (II) con 1 a n moles de componente (III) y $(n-1)$ a 0 moles de componente (IV),
10 siendo n la suma del número de moles de los componentes III y IV, y donde se hacen reaccionar n moles de este producto, en una segunda etapa, con 1 mol del compuesto polihidroxílico (I) que tiene m grupos hidroxilo por molécula, siendo n menor que o igual a m .

15 En la segunda vía se invierten las etapas de la primera vía; primero se hace reaccionar el compuesto polihidroxílico con el diisocianato, y luego se añaden el compuesto (III) y opcionalmente (IV). Estará claro que en esta segunda vía n habrá de ser igual a m , para evitar una viscosidad alta, e incluso la gelificación, lo más posible. Se puede usar un exceso de componentes III y opcionalmente IV, para obtener un producto que contenga hidroxilo, en el que el exceso tiene la función de un diluyente reactivo. Hay indicaciones de que la segunda vía no es
20
25 tan selectiva como la primera, lo que tendría como resul-

tado una viscosidad mayor, y algunas veces la gelificación. Por tanto, usualmente se preferirá la primera vía. La segunda vía se define como un procedimiento para preparar un compuesto resinoso etilénicamente insaturado, curable por U.V., donde primero se hace reaccionar 1 mol de un compuesto polihidroxílico, que tiene m grupos hidroxilo por molécula, con n moles de un diisocianato, y este producto se hace reaccionar en una segunda etapa con 1 a n moles de componente (III) y (n-1) a 0 moles de componente (IV), siendo la suma del número de moles de los componentes (III) y (IV) al menos n, y siendo n igual a m.

Respecto a los compuestos resinosos etilénicamente insaturados según la invención, según se han definido antes, se debe tener presente que los compuestos, o sus compuestos intermedios de la primera etapa, no se purifican, y que por tanto los compuestos resinosos, según se definen, están destinados a comprender todas las impurezas formadas por reacciones secundarias. Además, la cantidad de componente a añadir en la segunda etapa se calcula comúnmente en base a la equivalencia en isocianato del producto de la primera etapa, para tener en cuenta las reacciones secundarias de la primera etapa.

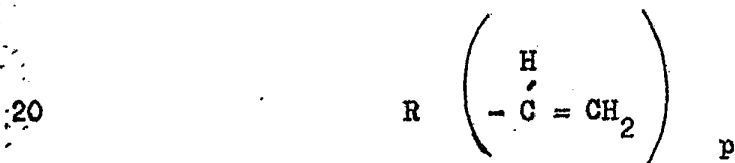
Los compuestos etilénicamente insaturados, según se han definido y descrito antes, son usualmente sólidos o líquidos muy viscosos. Los compuestos preferidos

tienen por término medio más de dos grupos etilénicamente insaturados polimerizables por U.V. por molécula, y se pueden denominar "en forma de estrella".

5 Una variedad de diferentes compuestos etilénicamente insaturados, de baja viscosidad, ya sea solos o en mezclas, se puede usar como diluyente para hacer descender la viscosidad, para aplicación como revestimiento o en tinta de imprimir, hasta el nivel deseado. Estos diluyentes poco viscosos se polimerizan y copolimerizan durante la radiación U.V., y así contribuyen tanto a la reducción de viscosidad como del peso del revestimiento o la impresión. Estos compuestos de poca viscosidad contienen uno o más grupos etilénicamente insaturados de estructura:



por molécula, y se pueden representar por la fórmula:



25 donde p es un número de 1 a 4, y R es un resto hidrocarburo, éter o éster p-valente, que no contiene grupos uretano, y que tiene hasta 18 átomos de carbono. Son ejemplos: estireno, ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos, tal

como acetato de vinilo, o preferiblemente ésteres vinílicos de "ácidos monocarboxílicos ramificados" según se han definido antes, el aducto de ácido acrílico y ésteres glicídicos de ácidos monocarboxílicos ramificados ("componente III", según se ha definido antes), ésteres de ácido acrílico y alcoholes mono- o polivalentes, tales como acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de octilo, acrilato de 2-etil-hexilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, diacrilato de neopentil-glicol, di- y triacrilato de trimetilólpropano, di-, tri- y tetraacrilato de pentaeritrita, y mezclas de ellos, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilatos de polietilenglicol. Se prefieren los diluyentes que tienen un punto de ebullición de al menos 60°C, más preferiblemente por encima de 100°C, en particular por encima de 150°C, a presión atmosférica, ya que la función del diluyente es copolimerizar y no evaporarse. La cantidad de diluyente puede ser de 5 a 60, y preferiblemente es de 20 a 40, partes en peso por 100 partes en peso del compuesto resinoso. A menudo se pueden añadir diluyentes durante la preparación del compuesto resinoso, en la primera y/o segunda etapa, para facilitar la manipulación.

Son ejemplos de fotoiniciadores para curado por UV: éter benzoin-metílico, éter benzoin-etílico; 9,10-antraquinona, 1,4-naftoquinona, y los derivados de

cloro, metil, fenil y benzo de estos dos compuestos. Se prefieren el éter benzoin-metílico (o etílico) y la 2-butilo terciario-antraquinona. La cantidad de fotoiniciador es usualmente de 0,5 a 5, y preferiblemente de 0,5 a 2% en peso de compuesto resinoso más diluyente.

Las composiciones que contienen compuestos resinosos según se han definido antes, fotoiniciadores, y opcionalmente diluyentes según se han definido antes y otros componentes, se pueden usar para una variedad de aplicaciones, por ejemplo: imprimaciones sobre madera; lacas transparentes y coloreadas sobre madera, placa de virutas, placa de cartón, papel, acero, placa de estaño; tintas de imprimir para papel (resina de aproximadamente 5.000 poises, reducida a 1.000-2.000 poises a 25°C mediante diluyente), y hoja de plástico (resina de aproximadamente 500 poises, reducida a aproximadamente 100 poises a 25°C mediante diluyente). Se pueden aplicar al sustrato por métodos conocidos en la técnica, y el sustrato tratado se pasa a gran velocidad bajo una fuente de radiación UV, usualmente una lámpara de mercurio, opcionalmente que contenga también una fuente de radiación I.R. Las composiciones están preferiblemente exentas de disolventes volátiles que no polimericen; sin embargo, pueden estar presentes componentes plastificantes no volátiles.

Las composiciones que contienen compuestos

resinosos según se han definido antes, opcionalmente diluyentes y otros componentes (sin fotoiniciador), también se pueden curar por radiación con rayos electrónicos.

La invención se ilustra mediante ejemplos, Las partes y los tantos por ciento en ellos son en peso, a no ser que se indique otra cosa. Los ejemplos 1-20 demuestran la preparación de compuestos resinosos con o sin diluyentes reactivos (todas las preparaciones se efectuaron bajo nitrógeno); los ejemplos 21 y 22 demuestran los resultados de evaluación. "CARDURA" E es un éster glicídico de ácidos monocarboxílicos ramificados con 9-11 átomos de carbono, "EPIKOTE" 1001 es un poliéter poliglicídico de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano que tiene 2 grupos hidroxilo libre por molécula. "EPIKOTE" 828 es un poliéter glicídico de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano que tiene un peso equivalente epoxídico de 180-200. "Veova" 10 es un éster vinílico de ácidos monocarboxílicos ramificados que tiene 10 átomos de carbono por molécula. "CARDURA", "EPIKOTE" y "Veova" son marcas registradas.

El aducto de "CARDURA" E y ácido acrílico usado en los ejemplos 1-19 (abreviado como aducto ACE) se preparó como sigue:

Una mezcla de "CARDURA" E (1235 g; 5 equivalentes epoxídicos), ácido acrílico (360,5 g; 5 moles), trifenil-fosfina (0,5 g) e hidroquinona (4,0 g) se calen-

tó, con agitación, hasta 120°C, se interrumpió el calentamiento y se dejó elevar la temperatura mediante el calor de reacción hasta 140°C, donde se estabilizó por enfriamiento y calentamiento intermitentes. Tras haber alcanzado un peso equivalente epoxídico de 50.000 (lo que indica que la reacción estaba completada en más de 99%), el producto se vertió y se dejó enfriar. El aducto ACE enfriado era un líquido amarillo claro, transparente, de baja viscosidad. La determinación de hidrógeno activo dió un valor de 345 miliequivalentes por 100 g, correspondientes a un peso equivalente hidroxílico de 289,5. En el Ejemplo 20 se usó un aducto ACE similar que tenía un peso equivalente hidroxílico de 314 (aducto ACE II).

EJEMPLO 1

Una mezcla de hexameten-diiisocianato (433 g; 2,56 moles), dilaurato de dibutil-estaño (1,5 g) e hidroquinona (0,6 g) se calentó con agitación hasta 70°C. En 6 horas se añadió gradualmente una solución de aducto ACE (743 g; 2,56 equivalentes hidroxílicos) en estireno (394 g), con agitación, mientras se mantenía la temperatura de reacción a 70°C. Unos pocos minutos tras completar la adición, el peso equivalente de isocianato era 650. Luego se

añadió una mezcla de trimetilol-propano (110 g), estireno (37 g), dilaurato de dibutil-estaño (1,64 g) e hidroquinona (0,6 g). La temperatura de reacción se mantuvo a 70°C hasta que el peso equivalente de isocianato fue 40.000 (con
5 versión del 98%). El producto resinoso coloreado era un líquido viscoso transparente, ligeramente coloreado.

EJEMPLO 2

10 Se mezclaron con agitación isoforona-diisocianato (167 g; 0,75 moles), aducto ACE (217 g; 0,75 equivalentes hidroxílicos), dilaurato de dibutil-estaño (0,2 g), "Veova" 10 (96 g) e hidroquinona (0,8 g); se dejó ele-
var la temperatura hasta 40°C mediante el calor de reacción
15 y se mantuvo allí hasta que el peso equivalente de isocianato fue 631. Luego se añadieron trimetilol-propano (33,6 g), dilaurato de dibutil-estaño (0,1 g) y "Veova" 10 (8,4 g); se calentó la mezcla hasta 70°C y se mantuvo a esa tem-
peratura hasta que el peso equivalente de isocianato era
20 aproximadamente 5.000. El producto resinoso enfriado fue un líquido muy viscoso transparente, incoloro.

EJEMPLO 3

25 Se añadió trimetilol-propano (115 g; 2,56

equivalentes hidroxílicos) a una mezcla de hexameten-dii-
socioanato (433 g; 2,56 moles), estireno (350 g) y dilaura-
to de dibutil-estaño (1,5 g), con agitación; la temperatu-
ra se elevó hasta 50°C y se mantuvo allí hasta que la mez-
5 cla se hizo homogénea. Luego se añadieron lentamente 4 ho-
ras) aducto ACE (740 g) y dilaurato de dibutil-estaño (1,5
g), y se dejó subir la temperatura hasta 70°C, donde se man-
tuvo hasta que el peso equivalente de isocianato fue 51.000.
La resina enfriada era un líquido muy viscoso, transparen-
te, incoloro.
10

EJEMPLO 4

Se repitió el Ejemplo 1, con la excepción
15 de que el trimetilolpropano se reemplazó por una cantidad
equivalente de trietanolamina. La resina enfriada era un
líquido viscoso, amarillo y transparente.

EJEMPLO 5

20 Se repitió el Ejemplo 1, excepto en que
el trimetilolpropano fue reemplazado por una cantidad equi-
valente de aducto de trimetilol-propano-óxido de etileno,
que contenía 14 moles de óxido de etileno por mol de tri-
25 metilolpropano.

EJEMPLO 6

5 Se repitió el Ejemplo 1, excepto en que el trimetilolpropano fue reemplazado por una cantidad equivalente (en base al hidroxilo) de "EPIKOTE" 1001.

EJEMPLO 7

10 Se repitió el Ejemplo 1, excepto en que el trimetilolpropano fue reemplazado por una cantidad equivalente (en base al hidroxilo) del diacrilato de "EPIKOTE" 828.

EJEMPLO 8

15 Se repitió el Ejemplo 1, excepto en que el hexamtilen-diisocianato fue reemplazado por una cantidad equivalente (en base al isocianato) de isoforona-diisocianato.

20 EJEMPLO 9

25 Se repitió el Ejemplo 1, excepto en que el hexamtilen-diisocianato fue reemplazado por una cantidad equivalente (en base al isocianato) de trimetilhexamtilen-diisocianato.

EJEMPLO 10

5 Se repitió el Ejemplo 1, excepto en que el estireno fue reemplazado por el mismo peso de acrilato de 2-etilhexilo.

EJEMPLO 11

10 Se repitió el Ejemplo 1, excepto en que el estireno se omitió completamente.

EJEMPLO 12

15 Se repitió el Ejemplo 11, excepto en que el trimetilolpropano fue reemplazado por una cantidad equivalente (en base al hidroxilo del diacrilato de "EPIKOTE" 828).

EJEMPLO 13

20 Se repitió el Ejemplo 3, excepto en que el hexameten-diisocianato fue reemplazado por una cantidad equivalente (en base al isocianato) de isoforona-diisocianato.

25

EJEMPLO 14

5 Se repitió el Ejemplo 3, excepto en que el estireno fue reemplazado por el mismo peso de "Veova" 10.

EJEMPLO 15

10 Se repitió el Ejemplo 3, excepto en que el disolvente insaturado (estireno) se omitió completamente.

EJEMPLO 16

15 Se repitió el Ejemplo 3, excepto en que el trimetilolpropano se reemplazó por una cantidad equivalente (en base al hidroxilo) de trietanolamina.

EJEMPLO 17

20 Se repitió el Ejemplo 2, excepto en que se omitió el "Veova" 10. La resina resultante era una masa muy viscosa, transparente.

25

EJEMPLO 18

5 Se repitió el Ejemplo 1, excepto en que el hexametileno-diisocianato fue reemplazado por una cantidad equivalente de 2,4-toluideno-diisocianato y se omitió el estireno. El producto era un sólido amarillo, quebradizo.

EJEMPLO 19

10

Se repitió el Ejemplo 2, excepto en que el trimetilolpropano se reemplazó por una cantidad equivalente de un triol derivado de glicerina y óxido de propileno, que tenía un peso molecular de 300.

15

EJEMPLO 20

20 Se mezclaron con agitación isoforona-diisocianato (167 g; 0,75 moles), aducto ACR II (235,5 g; 0,75 equivalentes hidroxílicos), dilaurato de dibutil-estaño (0,2 g) e hidroquinona (0,8 g). Se dejó elevar la temperatura hasta 40°C mediante el calor de reacción y se mantuvo allí hasta que el peso equivalente de isocianato fue 25 525. Luego se añadieron sorbita (45,5 g; 0,25 moles) y dilaurato de dibutil-estaño (0,1 g), se calentó la mezcla has

ta 100°C y se mantuvo a esa temperatura hasta que el peso equivalente de isocianato fue aproximadamente 5.000. El producto resinoso enfriado era un material quebradizo y transparente.

5

EJEMPLO 21

Evaluación de los productos de los Ejemplos

1-8 y 10-16

10

Los productos de estos ejemplos se evaluaron como revestimientos (aproximadamente 15 micras de espesor) sobre papel, por determinación de la velocidad de curado se irradiaban con una lámpara UV. Se usó como fotoiniciador éter benzoin-etílico (1% en peso), y se añadieron diluyentes reactivos a los productos de los Ejemplos 11, 12 y 15, como se indica en la Tabla I.

15

20

25

Todas las irradiaciones se efectuaron usando dos lámparas de vapor de mercurio Philips HOK-5 de 5000 vatios, de presión media, enfriadas por aire, con un flujo de 80 vatios/cm. Ambas armaduras contenían reflectores elípticos. Las lámparas se montan en uno de los focos. Se usó una cinta transportadora de velocidad variable para controlar el tiempo de exposición. Las lámparas se situaron de modo que el objeto que se estaba irradiando pasara por el segundo foco - una distancia de 12 cm de la lámpara.

Los resultados de la evaluación se recogen en la tabla siguiente, como número de pasos bajo la lámpara UV a la velocidad dada de la cinta, hasta que el revestimiento estaba seco al tacto (ensayado con lana de algodón).

5

T A B L A I

	<u>Producto del</u>	<u>Diluyente reactivo añadido (% en peso)</u>	<u>Velocidad de la cinta (m/min)</u>	<u>Número de pasos</u>
10	Ejemplo 1	-	30	8
	" 2	-	120	1
	" 3	-	30	9
	" 4	-	30	2
15	" 5	-	30	3
	" 6	-	30	10
	" 7	-	30	3
	" 8	-	30	2
	" 10	-	30	2
20	" 11	ACE (30% en peso)	30	5
	" 12	ACE (20% en peso)	50	1
	" 13	-	30	5
	" 14	-	50	1
	" 15	acrilato de 2-etil- hexilo (20% en peso)	30	2
25	" 16	-	30	2

T A B L A I I

Producto del Ejemplo	Diluyente reactivo añadido (%) (% en peso)	Tacto seco tras		Propiedades de la Película (tras 2 pasos a 30 m/min)			
		Velocidad de la cinta (m/min)	Nº de pasos	Dureza (Köning)	Impacto inverso (cm kg)	Adhesión (N)	Resistencia a la MEC (Nº de frotos)
17	Veova (20) + AV (5)	120	1	78	4,5	2	45
17	AHE (25)	120	1	158	3,3	4	35
18	Veova (20) + AV (5)	90	1	60	2,2	2	25
18	AHE (25)	120	1	155	4,5	4	50
19	AV (5)	30	2	50	13,5	5	10
20	AHE (25)	120	1	144	4,5	3	45
20	Veova (20) + AV (5)	120	1	78	6,7	2	45

1

*) AV: acetato de vinilo, AHE: acrilato de 2-hidroxietilimo, TATMP: triacrilato de trimetilolpropano, DAHD: diacrilato de 1,6-hexanodiol

5

*) 5: adhesión excelente
0: nada de adhesión

10

*) Tras 5 pasos a 30 m/min

REIVINDICACIONES

15

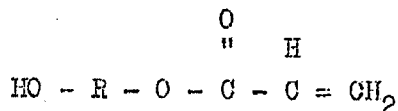
Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

25

1ª.- Procedimiento para preparar compuestos resinosos etilénicamente insaturados curables por radiación UV, caracterizado porque se hacen reaccionar (I) un mol de un compuesto polihidroxílico que tiene

1 m grupos hidroxilo por molécula, donde m tiene un va-
lor de al menos 2, (II) n moles de un diisocianato,
(III) 1 a n moles de un aducto de cantidades equiva-
5 lentes de ácido acrílico y un éster glicídico de
ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados, estan-
do unido el grupo carboxilo de dichos ácidos carboxí-
licos a un átomo de carbono terciario o cuaternario,
y dichos ácidos carboxílicos tienen 9 a 11 átomos de
10 carbono por molécula, y (IV) (n-1) a 0 moles de un
acrilato de hidroxialcoholo de fórmula:



15 donde R es un grupo alcoholo divalente, siendo n la
suma del número de moles de los componentes (III) y
(IV), siendo n menor que o igual a m, y siendo el
valor de n al menos 2.

20 2ª.- Procedimiento según la reivindicación
1ª, caracterizado porque primeramente se hacen reac-
cionar n moles de un diisocianato (II) con 1 a n mo-
les de componente (III) y (n-1) a 0 moles de compo-
nente IV, siendo n la suma del número de moles de
los componentes III y IV, y porque se hacen reaccio-
25 nar n moles de este producto, en una segunda etapa,

1 con 1 mol del compuesto polihidroxílico (I) que tiene
m grupos hidroxilo por molécula, siendo n menor que
o igual a m.

.5 3ª.- Procedimiento según la reivindica-
ción 1ª, caracterizado porque se hace reaccionar pri-
mero 1 mol de un compuesto polihidroxílico que tiene
m grupos hidroxilo por molécula con n moles de un dii-
socianato, y este producto se hace reaccionar en una
segunda etapa con 1 a n moles de componente (III) y
10 (n-1) a 0 moles de componente (IV), siendo la suma
del número de moles de los componentes (III) y (IV)
al menos n, y siendo n igual a m.

15 4ª.- PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUES-
TOS RESINOSOS ETILENICAMENTE INSATURADOS CURABLES
POR RADIACION UV.

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

20 Esta Memoria consta de TREINTA hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 01. MAR 1977

P. A. Alberto de Elzaburu
Por Feder,

