

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

CONCEDIDA

NUMERO 457485

10 A1



ESPAÑA

25 CNE. 1978

FECHA DE PRESENTACION

2-4-77

P.- 65.289

PATENTE DE INVENCION

32 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
676.016	12.4.76	E.U.A.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UN METODO DE PREPARAR UNA MEZCLA LIQUIDA QUE COMPRENDE POLIETER POLIEPOXIDICO POLIETILENICO"		
71 SOLICITANTE (S)		
NOBIL OIL CORPORATION		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
150 East 42nd Street, Nueva York, Nueva York 10017, Estados Unidos de América		
73 INVENTOR (ES)		
Marvin Leonard Kaufman		
72 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		

P 65.289

File : F-9107

5 La presente invención se refiere a poliacrilatos de éter poliepoxídico en forma de mezclas líquidas, a la producción de los mismos, y comprende sistemas de curado por ultravioleta que los contienen.

10 Según la presente invención, se hace reaccionar un poliepóxido con un exceso estequiométrico de acrilato de hidroxialcoholo, en presencia de un catalizador ácido de Lewis, para formar una mezcla de éter de poliacrilato de poliepóxido y acrilato de hidroxialcoholo sin reaccionar. Esto asegura la ausencia de funcionalidad epoxídica en una estructura resinosa, pero el monómero acrilato sin reaccionar es volátil e indeseable. Se
15 añade entonces un monoepóxido, u otro monoanhidrido, en cantidad de al menos aproximadamente 1 mol por mol de acrilato de hidroxialcoholo sin reaccionar, y se efectúa una segunda reacción en presencia de un catalizador ácido de Lewis. El resultado es una mezcla de poliacrilatos de éter poliepoxídico y derivados de monoacrilato con el monoanhidrido, y esta mezcla, ya sea por sí misma o en combinación con materiales, especialmente otros
20 compuestos mono- o polietilénicamente insaturados presen
25

18.3.77

ta un curado muy útil por ultravioleta, en presencia de un fotosensibilizador que haga a la composición sensible a la luz ultravioleta. Se prefiere particularmente al acrilato de hidroxietilo, que proporciona un grupo hidroxilo primario.

El derivado sin reaccionar de acrilato de hidroxialcoholmonoanhidrido proporciona una fluidez aumentada, y el acrilato sin reaccionar, volátil y perjudicial, se elimina del sistema.

El poliepóxido es susceptible de amplia variación, siempre que tenga una funcionalidad epoxídica de al menos 1,2. Los poliepóxidos preferidos son éteres diglicídlicos de peso molecular relativamente bajo, de un bisfenol que tiene una funcionalidad epoxídica de 1,4 a 2,0, y están particularmente ilustrados por los éteres diglicídlicos de bisfenol A que tienen un peso molecular comprendido entre 350 - 4000, más deseablemente 350-600. La resina epoxídica comercial Epon 828 (Shell), que es un éter diglicídlico de bisfenol A que tiene un peso equivalente epoxídico de aproximadamente 190, y un peso molecular medio de aproximadamente 380, se usará como ilustrativa en los siguientes Ejemplos 1 y 2.

Aunque se prefieren los diepóxidos aromáticos, también son útiles los poliepóxidos alifáticos y poliepóxidos que tienen una funcionalidad epoxídica mayor,

incluyendo el aceite de soja epoxidado, los novolacs epoxídicos, éter 1,4-butanodiol-diglicídico, y similares. Todos estos son bien conocidos y están disponibles en el comercio.

5 Los poliepóxidos preferidos contienen el grupo epoxídico, el grupo hidroxilo secundario, y ningún otro grupo reactivo. La esterificación aumenta la funcionalidad hidroxílica, o la proporciona cuando no hay en el poliepóxido de partida.

10 Se ha hecho referencia al uso de acrilatos de hidroxil-alcoholo porque se contemplan estos particularmente, pero en vez de ellos se pueden usar otros ésteres hidroxil-alcohólicos de ácidos monocarboxílicos alfa, beta-monoetilénicamente insaturados, tales como ácido metacrílico. Esto proporciona poliéteres poliepoxídicos polietilénicos en vez de poliácridatos de éter poliepoxídico. Los ésteres de acrilato presentan el mejor curado por ultravioleta, y son extraordinarios en la presente invención. La insaturación de acrilato también se comporta bien en el curado por haz electrónico, y aunque la invención es especialmente aplicable al curado por ultravioleta, se considera toda clase de curados por radiación y curados usuales por radical libre. El grupo alcoholo de los ésteres insaturados contiene preferiblemente de 2-4 átomos de carbono, y es particularmente desea-

15

20

25

ble emplear un grupo hidroxilo primario tal como está presente en el acrilato de hidroxietilo.

5 La reacción de eterificación se efectúa en presencia de un catalizador de ácido de Lewis, tal como eterato de BF_3 o cloruro estánnico, y a una temperatura típica de aproximadamente $30-70^\circ\text{C}$. En presencia de inhi-
bidores se pueden usar temperaturas superiores, de hasta aproximadamente 120°C , pero la operación práctica sugie-
re un límite superior de aproximadamente 80°C . También
10 son útiles las temperaturas muy bajas, pero la reacción se hace lenta al disminuir la temperatura.

Es importante hacer máxima la funcionalidad de acrilato, y especialmente en presencia de cosensibiliza-
dores de amina, para eliminar de forma sustancialmente
15 completa los grupos epoxídicos del material resinoso de partida, ya que esto conduce a inestabilidad en el alma-
cenamiento. Para asegurar la eliminación de la funciona-
lidad epoxídica, se desea emplear al menos un exceso este-
quiométrico del 25% (basado en el grupo epoxídico) de
20 acrilato de hidroxil-alcoholo, y esto significa que queda-
rá una proporción considerable de acrilato de hidroxil-al-
coholo tras haberse consumido todos los grupos epoxídi-
cos. En este punto se añaden al menos 1 y preferiblemente
2 moles de un monoanhídrido por cada grupo hidroxilo del
25 acrilato de hidroxil-alcoholo.

Se reconoce que hay grupos hidroxilo presentes en el poliepóxido eterificado, pero estos son grupos hidroxilo secundarios que no son tan reactivos como los grupos hidroxilo del acrilato de hidroxialcoholo. Esto es particularmente cierto usando el acrilato de etilo, preferido, que contiene grupos hidroxilo primarios. Se desea especialmente minimizar la reticulación durante la reacción con poliepóxido, y esto se consigue eligiendo poliepóxidos de mínimo índice de hidroxilo, y usando un grupo hidroxilo primario en el acrilato, y más preferiblemente usando ambos recursos.

El anhídrido que se utiliza puede ser un monoepóxido, una lactona o un monoisocianato. También se consideran las mezclas. De nuevo, la reacción es preferente con los grupos hidroxilo del acrilato de hidroxialcoholo, especialmente cuando se usa acrilato de hidroxietilo, pero la reacción con el monoanhídrido no tiende a producir gel. Aunque se mencionan anhídridos, y un monoisocianato se puede denominar adecuadamente anhídrido de un ácido carbámico, el monoisocianato no se formaría normalmente por deshidratación.

Se prefiere hacer reaccionar al menos aproximadamente 1,5 moles, preferiblemente al menos 3 moles, del monoanhídrido con el derivado de acrilato de hidroxialcoholo sin reaccionar, ya que esto maximiza la resisten-

cia al agua y la sensibilidad al ultravioleta, y reduce significativamente la volatilidad y la toxicidad eliminando totalmente el acrilato de hidroxialcohol sin reaccionar. Los poliéteres proporcionan la mejor sensibilidad al ultravioleta, y se prefieren.

Normalmente tiene poco objeto el uso de más de 10 moles del monoanhidrido, en las bases antes indicadas.

Se pueden usar aquí diversos monoepóxidos, tales como óxido de propileno, óxido de butileno, éter butil-glicídilico, éter fenil-glicídilico, óxido de ciclohexeno, y similares. El grupo oxiránico es llevado preferiblemente por un grupo alifático. Aunque puede haber presente otra funcionalidad que sea inerte bajo las condiciones de reacción, tal como el grupo halógeno, como en la epiclorhidrina, usualmente se prefiere que un solo grupo 1,2-epóxido sea el único grupo funcional presente. El óxido de propileno es el monoepóxido preferido. Aunque se prefiere el grupo 1,2-epóxido, esto no es esencial, y para ilustrarlo el tetrahydrofurano y 1,3-dioxolano son completamente útiles. En algunos casos, y para proporcionar directamente poliacrilatos, se puede usar acrilato de glicídilo, particularmente junto con un monoepóxido usual tal como óxido de propileno. Aunque el óxido de etileno produce una solubilidad indeseada en agua cuando se usa solo, es posible tener aquí presente algo del

mismo, cuando otros agentes superan o minimizan el problema de la sensibilidad al agua.

Se pueden usar diversas lactonas, tales como butirolactona o caprolactona. La epsilon-caprolactona es la lactona preferida.

Los monoisocianatos útiles están ilustrados por el monoisocianato de butilo.

En los sistemas curables por ultravioleta que se consideran se desea que estos comprendan un fotosensibilizador que haga a la composición sensible a la luz ultravioleta. Dado que la radiación ultravioleta causa una conversión sustancialmente instantánea del estado líquido al sólido, los disolventes volátiles están en gran medida ausentes, y normalmente cualquier disolvente orgánico volátil estaría presente en un máximo de 10% en peso de la composición.

Los fotosensibilizadores típicos están ilustrados por la benzofenona y por los éteres de benzoina, tales como el éter metílico o butílico, pero estos son simplemente ilustrativos, y hay numerosos fotosensibilizadores bien conocidos en la técnica.

Es común emplear cosensibilizadores de amina, y estos pueden estar presentes, pero tienden a crear amarilleamiento y otros problemas, y una característica de la presente invención es que no se necesitan cosensibiliza-

dores de amina.

Es permisible aumentar la funcionalidad de los sistemas aquí utilizados haciéndolos reaccionar previamente con una pequeña proporción, hasta aproximadamente 5% del peso de la mezcla, de un compuesto orgánico que contenga una pluralidad de grupos reactivos que formen aducto con el hidrógeno activo de las composiciones de la presente invención, para aumentar el peso molecular. Se pueden usar poliisocianatos orgánicos, ilustrados por el toluendiisocianato. Otro agente que se puede usar para este fin es el dianhídrido de ácido benzofenona-tetracarboxílico.

El objetivo es tener una reacción de adición para aumentar el peso molecular, y esto se puede efectuar a temperaturas moderadas que no activen la insaturación etilénica.

Los presentes productos son mezclas que son líquidas a temperatura ambiente, de manera que cualquier aumento del peso molecular está limitado por la conservación de una fluidez suficiente para permitir aplicación como revestimiento. Análogamente, si aumenta el peso molecular del monoepóxido, el éter de diacrilato formado a partir del mismo tiende a ser menos líquido, y se requiere más poliéter de acrilato de hidroxialcoholo para licuar el sistema. Como será evidente, la presente invención se dirige a mezclas líquidas, particularmente aque

llas que contienen menos de 10% en peso de disolvente orgánico volátil, para proporcionar un líquido de viscosidad para revestimiento.

5 Los sistemas de curado por ultravioleta de la presente invención también pueden contener otros materiales etilénicamente insaturados, que están ilustrados por el estireno, acrilonitrilo, diacrilato de butilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritrita, poliacrilatos epoxídicos (tanto di- como
10 tetraacrilatos) y poliésteres maleicos.

La invención se ilustra en los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

15 Se cargan 1240 gramos de acrilato de hidroxietilo (10,69 moles) en un recipiente de reacción seco, provisto de agitador, termómetro, condensador, entrada y salida de nitrógeno, y dos embudos de adición. Se calientan hasta 50°C y se añade 1 ml de eterato de trifluoruro de boro ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$), y luego se añaden continuamente 700
20 gramos de Epon 828 (4,0 eq. epóxido). Se mantiene la temperatura a 50°C con enfriamiento. Cuando la reacción es completa, se añaden continuamente, con enfriamiento y con eterato de trifluoruro de boro adicional, según se requiera, 1940 gramos de óxido de propileno (33,45 moles).
25 Cuando la reacción es completa, se añade trietilamina para

descolorear y neutralizar el exceso de catalizador, y se añaden 0,388 gramos de hidroquinona. El producto es un líquido amarillo claro con viscosidad de 250-300 cps. Es una mezcla de un acrilato difuncional y un monómero monofuncional.

5

La inclusión de 2% en peso de benzofenona en lo que antecede (se calienta la mezcla hasta que se disuelva la benzofenona) proporciona una composición de revestimiento que cura rápidamente, y con gran conversión, por exposición a la luz ultravioleta. El curado no está inhibido por el aire, y tiene lugar independientemente de que el sistema esté sensibilizado con sensibilizadores de amina (tal como 1% en peso de dimetil-etanol-amina) o no.

10

15

Ejemplo 2

Se cargan 488 g de acrilato de hidroxietilo en un recipiente de reacción seco provisto de agitador, termómetro, condensador, entrada y salida de nitrógeno, y dos embudos de adición. Se calienta hasta 50°C y se añade 1 ml de eterato de trifluoruro de boro, y luego se añaden 180 g de Epon 828 mientras se mantiene la temperatura a 50°C por enfriamiento adecuado. Cuando la adición es completa se añade aproximadamente 1 ml de trietilamina. Se calienta hasta 70°C y se añaden 0,2 g de cata

20

25

lizador de dilaurato de dibutil-estaño, seguido por adición de 318 g de isocianato de butilo. Se continúa el calentamiento hasta que haya reaccionado completamente el isocianato de butilo. El producto es un líquido de baja viscosidad (140-180 cps). Es una mezcla de un derivado de acrilato difuncional de poliepóxido de partida y un monómero de acrilato monofuncional que aumenta la fluidez y es relativamente no volátil. Este producto cura de la misma manera que el producto del Ejemplo 1.

5
10

REIVINDICACIONES

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:

15

1ª.- Un método de preparar una mezcla líquida que comprende poliéster poliepoxídico polietilénico, que comprende eterificar un poliepóxido que tiene una funcionalidad epoxídica de al menos 1,2 y un peso molecular comprendido entre 350 y 4000, con al menos un exceso estequiométrico del 25%, basado en el grupo epoxídico, de un éster hidroxialcohílico de un ácido monocarboxílico alfa,beta-monoetilénicamente insaturado, y hacer luego reaccionar el éster hidroxialcohílico que no ha reaccionado, con al menos un equivalente molar de un monoanhídrido elegido de entre monoepóxidos, lactonas, monoisocianatos y mezclas de ellos,

20
25

para consumir el éster hidroxialcohílico sin reaccionar.

2ª.- Método según la reivindicación 1ª, donde dicho poliepóxido es un éter diglicídico que tiene un peso molecular comprendido entre 350 y 600.

5 3ª.- Método según la reivindicación 2ª, donde el poliepóxido tiene una funcionalidad epoxídica de al menos 1,4.

10 4ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, donde el éster hidroxialcohílico tiene un grupo hidroxilo primario.

5ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, donde el éster hidroxialcohílico comprende un acrilato de hidroxialcoholo.

15 6ª.- Método según la reivindicación 5ª, donde el acrilato de hidroxialcoholo comprende acrilato de hidroxietilo.

7ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, donde la esterificación se efectúa en presencia de un catalizador ácido de Lewis.

20 8ª.- Método según la reivindicación 7ª, donde el ácido de Lewis comprende eterato de trifluoruro de boro.

25 9ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, donde se usan al menos 3 moles de monoepóxido o lactona por mol de éster hidroxialcohílico sin reaccionar.

10ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, donde el monoanhídrido es un monoepóxido.

11ª.- Método según la reivindicación 10ª, donde el monoepóxido comprende óxido de propileno.

5

12ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, donde el monoanhidrido es un monoisocianato.

13ª.- Método según la reivindicación 12ª, donde el monoisocianato es isocianato de butilo.

10

14ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, donde la funcionalidad de la mezcla se aumenta por reacción previa con hasta 5% del peso de la mezcla de un compuesto orgánico que contiene una pluralidad de grupos que forman aducto con hidrógeno reactivo.

15ª.- Método según la reivindicación 14ª, donde el compuesto orgánico comprende un poliisocianato.

15

16ª.- Método según la reivindicación 14ª, donde el compuesto orgánico comprende anhídrido de ácido benzofenona-tetracarboxílico.

17ª.- Un método de preparar una mezcla líquida que comprende poliéter poliepoxídico polietilénico.

20

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Está memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

25

Madrid, 02. ABR. 1977
P.A. Oscar de Elizaburu
Por Poderes