

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

20 ENE. 1979

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11

21

23

NUMERO

472667

10 A1

FECHA DE PRESENTACION

18 AGO. 1978

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
P 27 37 406.7	19 de agosto de 1.977	República Federal Alemana.
67 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07G	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGLUTINANTES ENDURECIBLES POR RADIACION.		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Karl-Ernst, Hans Jürgen Rosenkranz, Hans Rudolph, Karl Fuhr, Bruno Zorn, Harro Träubel.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO.		

La presente invención se refiere a aglutinantes endurecibles por radiación compuestos de productos de reacción de polioles conteniendo grupos tio y/o ditio, en caso dado polioles libres de azúfre y acrilatos de hidroxialquilo.

5 La reacción de prepolímeros de isocianato con acrilatos hidroxialquílicos es en general conocida y conduce a los así llamados acrilatos de uretano que, mezclados con una gran variedad de monómeros de vinilo, representan valiosas materias primas para lacas endurecibles por luz ultravioleta y rayos electrónicos. Tales productos se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.644.797, en la patente británica nº 743.514 y en la patente US 3.297.745.

15 Una característica general de tales acrilatos de uretano es que son fáciles de obtener y su forma característica se puede afectar dentro de amplios límites mediante variación de los componentes empleados. La experiencia muestra, sin embargo, que los acrilatos de uretano, como todas las materias primas para lacas reticuladas por polimerización de vinilo son ampliamente inhibidos por el oxígeno atmosférico durante su proceso de endurecimiento. Por ejemplo, si un acrilato de un uretano dotado de un fotoiniciador se expone a la luz ultravioleta por medio de una cuña escalonada de medio tono fotográfica, entonces se aprecia fácilmente que la velocidad de la reticulación en la superficie de la resina varia en gran magnitud de dependencia de si la exposición se efectuó en presencia de oxígeno atmosférico o en una atmósfera de gas inerte. En general se puede decir que solo aquellos acrilatos de uretano que contienen una gran acumulación de puntos de reticulación se pueden endurecer en presencia de oxígeno atmosférico dentro de períodos de tiempo prácticos. Sin embar-

20

25

30

go, el especialista sabe que las películas producidas de tales productos son extremadamente duras y frágiles, también en capas delgadas, por lo que no entran en consideración para el lacado de materiales flexibles tales como por ejemplo películas de material sintético, papel o textiles.

Sin embargo, si la densidad de la reticulación de tales acrilatos de uretano se reduce para obtener películas elásticas, entonces se alcanza rápidamente el punto en el cual la reactividad del sistema es insuficiente para vencer la inhibición del aire en la superficie de la película durante el endurecimiento por luz ultravioleta. Estos revestimientos ya no quedan libres de pegajosidad, tampoco después de un prolongado período de exposición. Naturalmente no han faltado ensayos para eliminar este defecto decisivo. Así, los acrilatos de uretano modificados por ácidos grasos insaturados se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 2.157.115 DAS 2.158.529 y DOS 2.601.408. Como tales materias primas, según es en general conocido, bajo la influencia del oxígeno del aire sufren reacciones de reticulación, tales procesos debieran compensar la inhibición de oxígeno de la polimerización del éster acrílico. Sin embargo, en la práctica se ha demostrado que el efecto deseado nunca se logra a la velocidad necesaria. Tales aglutinantes muestran también directamente después del endurecimiento primero una superficie pegajosa. Otra posibilidad para obtener acrilatos de uretano con reducida inhibición por el oxígeno atmosférico comprende la incorporación de sustancias sinérgicas, tales como por ejemplo aminas terciarias, en la resina. Tales productos muestran asimismo una reactividad significativamente incrementada con baja densidad de reticulación. Los acrilatos de uretano de este tipo se des-

criben, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 2.140.306. Sin embargo, de esta manera no es posible obtener aglutinantes que sean altamente elásticos y que tengan, por ejemplo, un alargamiento a la rotura, superior a un 100%. Los acrilatos de uretano modificados con aminas con una velocidad de endurecimiento práctica han demostrado ser demasiado duras y frágiles para el recubrimiento de materiales plásticos.

Fué por lo tanto sorprendente e inesperado que la incorporación de azúfre en forma de grupos tio y/o ditio en los acrilatos de uretano condujera a aglutinantes que no solo sean más reactivos sino que sean mucho más elásticos que los aglutinantes libres de azúfre comparables, en especial después de endurecer por radiación. No tiene importancia como el azufre se incorpora en la resina, bien en forma de grupos tio (-S-) o grupos ditio (-S-S-), pero solo en esta forma es muy efectivo con respecto a la elasticidad, por ejemplo, en la etapa de oxidación formal de -1 o bien -2. Si los tioéteres en forma pura se agregan a estos aglutinantes se eleva la reactividad pero la elasticidad no es afectada.

Son por lo tanto el objeto de la presente invención aglutinantes endurecibles por radiación compuestos de productos de reacción de poliisocianatos con polioles y acrilatos de hidroxialquilo, que se caracterizan porque en el aglutinante se incorpora azúfre orgánicamente ligado en forma de grupos tio y/o ditio en una cantidad de 0,01 hasta 10% en peso, calculado sobre el aglutinante, y preferentemente de un 0,1 hasta 5% en peso.

Tienen preferencia los aglutinantes endurecibles por radiación compuestos del producto de reacción de

A) 1 gramo-equivalente de NCO de un poliisocianato conteniendo

2 a 3, en especial dos grupos isocianato por molécula.

B) 0 a 0,7 gramos-equivalentes de OH de un poliol conteniendo como mínimo 2, en especial 2 a 6 grupos OH por molécula, libres de azúfre orgánicamente ligado.

5 C) 0,01 a 0,7 gramos-equivalentes de OH de un acrilato de hidroxialquilo conteniendo 2 a 6, en especial 2 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, caracterizado porque en el producto de reacción se incorporan adicionalmente

10 D) 0,01 a 0,3 gramos-equivalentes de OH de un poliol conteniendo un grupo tio o ditio, como mínimo con 2, en especial 2 a 4 grupos OH por molécula

siendo la suma de los gramos-equivalentes de OH de B hasta D de 1 a 1,2 y en contenido en azúfre orgánicamente ligado, proveniente de los grupos tio y ditio, de un 0,01 a 10% en peso, en especial 0,1 a 5% en peso, calculado sobre el aglutinante.

15 Objeto de la invención son asimismo las mezclas de los acrilatos de uretano modificados con azúfre con los monómeros de vinilo mono- y/o polifuncionales como aglutinantes endurecibles por radiación.

20 Bajo la expresión "poliisocianatos" se entienden isocianatos difuncionales y de mayor funcionalidad, preferentemente difuncionales y trifuncionales, en particular los isocianatos difuncionales. Como ejemplo sean mencionados: los 25 tolulendiisocianatos, los difenilmetandiisocianatos, los isoforondiisocianatos, los xililendiisocianatos y los hexametilendiisocianato.

Los poliisocianatos se pueden reaccionar con polioles difuncionales y de mayor funcionalidad o di- o poliaminas 30 conteniendo como mínimo dos grupos amino primarios para obtener

prepolímeros de isocianato donde el componente polioliol puede ser asimismo un poliéter polioliol y/o poliéster polioliol (veáse patente británica 743.514 y patente UA 2.969.386).

Bajo un gramo-equivalente de NCO se entiende la cantidad de un compuesto en gramos en la que está contenido un grupo isocianato. Por lo tanto, un gramo-equivalente de OH es la cantidad de un compuesto en gramos en la cual está contenido un grupo hidroxilo.

El componente B se compone preferentemente de polioles alifáticos, saturados, 2- 6-valentes, especialmente 2- 4-valentes con índices OH de 50-1830, preferentemente 100 a 1060 [mg de KOH/g de sustancia], o los polioles arriba mencionados cuyas cadenas alifáticas contienen uno o más grupos iguales o diferentes de la serie fenileno, ciclohexileno, oxi (-O-), carboxilato (-C(=O)-), ureileno (-NH-C(=O)-NH-) y oxicar-  

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$$
 bonilamino (-O-C(=O)-NH-), o las mezclas de los polioles. El componente B está libre de azúcar orgánicamente ligado.

Como componente B tienen especial preferencia los dioles y/o trioles hidroxietilados, alifáticos, saturados con índices OH de 100 a 1060 (mg de KOH por gramo de sustancia).

Ejemplos del componente B son:

1. alcoholes alifáticamente saturados, 2 a 6-valentes, en especial alcoholes 2 a 4-valentes tales como por ejemplo etilenglicol, propandiol-1,2, propandiol-1,3, neopentilglicol, butandiol-1,4, hexandiol-1,6, decandiol-1,10, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, así como los productos de oxalquilación de alcoholes 2 a 6 valentes, con 1,2-alquilenóxidos, tales como óxido etilénico

u óxido propilénico; los dioles cicloalifáticos tales como ciclohexandiol-1,4 y 4,4'-dihidroxiciclohexil-2,2-alcanos, tales como 4,4'-dihidroxiciclohexil-2,2-propano y alcoholes aralifáticos divalentes, en caso dado conteniendo 1 a 2 átomos de éter-oxígeno tales como bisfenol A bis(hidroxiethylado) y bisfenol A bis(hidroxi-propilado).

2. Poliésteres saturados o insaturados, preferentemente saturados, conteniendo como mínimo dos grupos hidroxilo libres formados de los alcoholes mencionados bajo 1 y como mínimo un ácido policarboxílico o sus anhídridos, en especial ácidos dicarboxílicos, tales como ácido maléico, ácido fumárico, ácido mesacóico, ácido citracóico, ácido itacóico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido hexahidroftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido endometileno-tetrahidroftálico, y ácidos metilhexahidroftálicos.

3. Las mezclas de 1 y 2.

4. Los polioles conteniendo grupos ureileno y/o oxicarbonilamino y/o oxicarbonilamino (=uretano) obtenidos de los polioles mencionados bajo 1 y 2 y los poliisocianatos mencionados en detalle bajo A) y en la solicitud.

Los hidroxialquilacrilatos C) comprende, por ejemplo, 2-hidroxiethyl-, 2-hidroxi-propil-, 2-hidroxi-butyl-, 3-hidroxi-propil-, 4-hidroxi-butyl- y 6-hidroxi-hexil-acrilato. Tienen preferencia el 2-hidroxiethylacrilato, 2-hidroxi-propilacrilato y 4-hidroxi-butylacrilato.

Como componente D) se emplean preferentemente los polioles alifáticos, saturados, 2- 4-valentes, especialmente divalentes, con índices OH de 50 hasta 920 y como mínimo un grupo tio y/o como mínimo un grupo ditio, preferentemente

como mínimo un grupo tio en la cadena alifática que puede contener adicionalmente uno o varios grupos iguales o diferentes de la serie fenileno, ciclohexileno, oxi, carboxilato, ureileno y oxicarbonilamino, o las mezclas de los polioles.

5

Ejemplos especialmente preferentes del componente D) son los glicoles alifáticos saturados conteniendo uno o más grupos tio en la cadena alifática, los glicoles alifáticos saturados conteniendo uno o más grupos tio y uno o más grupos oxi y uno o más grupos carboxilato en la cadena alifática, los glicoles alifáticos saturados que contienen uno o más grupos tio y uno o más grupos oxi (-O-) en las cadenas alifáticas, así como los glicoles que se obtienen por reacción de un mol de un diglicidiléter con un glicol o difenol o de un diglicidiléster de un ácido dicarboxílico conteniendo dos moles de un mercaptano; todos los glicoles especialmente preferentes tendran índices OH de unos 200 hasta 920.

10

15

20

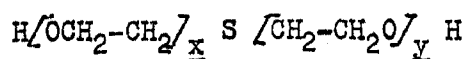
Ejemplos del componente D) conteniendo como mínimo dos grupos hidroxilo alifáticos y como mínimo un grupo tio o ditio y que tienen índices OH de 50 a 920, en cada caso comprenden en particular:

25

1. Los productos de hidroxialquilación conteniendo dos grupos hidroxilo alifáticos obtenidos de sulfuro de hidrógeno o tiodiglicoles y 1,2-alquilenóxidos o 1,2-cicloalquidenóxidos, tales como óxido etilénico, óxido 1,2-propilénico, óxido 1,2-butilénico, óxido ciclohexilénico o las mezclas de los mismos, y el óxido estirénico, en especial el óxido estirénico, en especial el óxido etilénico.

30

Al emplear óxido etilénico, por ejemplo, estos productos de hidroxialquilación corresponden a la fórmula general

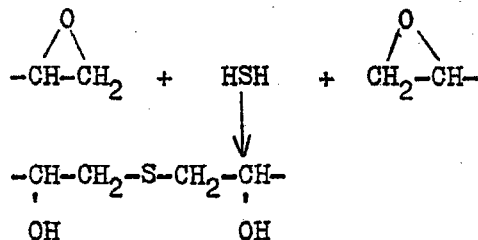


donde  $\underline{x}$  ó  $\underline{y}$  significan números enteros mayores a cero, resultando por lo tanto índices OH de 50 hasta 920.

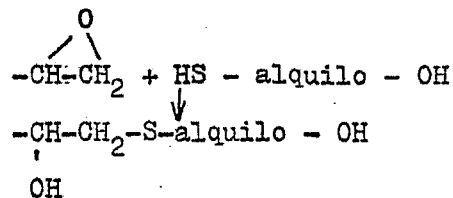
- 5 2. Los productos de condensación de los productos de hidroxialquilación obtenidos según D1), por ejemplo, tiodiglicol, solo o en mezcla y, en caso dado, en presencia de alcoholes divalentes y polivalentes libres de azufre. Los productos de condensación deberán tener índices OH de 50 a 920.
- 10 3. Los productos de hidroxialquilación de óxidos alquilénicos según indicado bajo D1) y dimercapto alcanos, tales como dimercaptoetano, dimercaptobutano o sulfuros dimercaptodialquílicos, tales como sulfuro dimercaptodietílico.
- 15 4. Los sulfuros dihidroxidialquílicos conteniendo más de dos átomos de carbono en el grupo alquilo, tales como sulfuro 4,4'-dihidroxidibutílico y sus productos de hidroxialquilación con óxidos alquilénicos, según indicado bajo D1).
- 20 5. Los productos de hidroxialquilación de óxidos alquilénicos tal como indicado bajo D1) y mercaptoalcanoles tri- y polivalentes (la funcionalidad se refiere a la suma de los grupos HS y HO) tales como tioglicerina y ditioglicerina.
- 25 6. Los productos de hidroxialquilación de óxidos alquilénicos, tal como indicado bajo D1), y ácido tiodiglicólico, ácido ditioglicólico; ácidos alquilen-bis(tioglicólico) tales como ácido metilen-bis (tioglicólico), ácido etilen-bis (tioglicólico), ácidos tetrametilen-bis (tioglicólicos); o los ácidos dialquildisulfuro-dicarboxílicos, tales como el ácido dietildisulfuro-2,2'-dicarboxílico.
7. Los productos de hidroxialquilación de óxidos alquilénicos tales como indicados bajo D1), y los ácidos mercapto-mono

carboxílicos, tales como el ácido tioglicólico, ácido tio-  
láctico, ácidos mercaptobutíricos o ácido mercaptododecá-  
nico, donde el grupo carboxilo y el grupo mercapto (-SH)  
están hidroxialquilados.

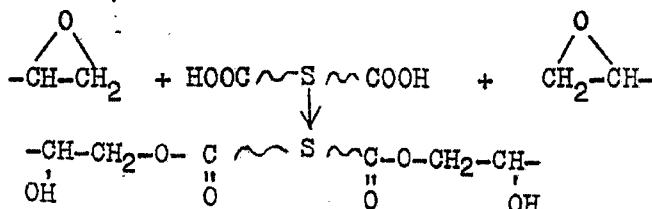
- 5 8. Los productos de condensación (poliésteres de aquellos  
especificados bajo D6), ácidos dicarboxílicos, conteniendo  
grupos tio y/o grupos ditio y alcoholes alifáticos, satura-  
dos, 2- 6-valentes, preferentemente 2-valentes, tal como  
descrito bajo B1) y/o como mínimo uno de los dioles y po-  
10 lioles conteniendo grupos tio o grupos ditio especificados  
bajo D1) hasta D5).
9. Los productos de adición de compuestos 1,2-epóxido di- y  
polifuncionales, por ejemplo, diglicidiléter del bisfenol A  
o diglicidiléster del ácido hexahidroftálico e hidrógeno  
15 de sulfuro según la ecuación:



- 20 o con mercaptoalcoholes según la ecuación:



- 25 o con ácidos dicarboxílicos conteniendo grupos tio y/o ditio  
según indicado bajo D6), según la ecuación:



o con dimercaptoalcanos o sulfuros dimercaptodialquílicos.

Los polioles que contienen azúfre se pueden reaccionar en mezcla con polioles convencionales, poliéterpolioles o poliésterpolioles a temperaturas de 20° hasta 150°C con los poliisocianatos para formar los poliisocianatos prepó-  
5 límeros conteniendo azúfre.

Estos isocianatos prepómeros conteniendo azúfre se pueden reaccionar en una reacción subsiguiente con hidroxialquilacrilatos a temperaturas de 20 a 90°C y las reac-  
10 ciones se pueden realizar tanto en un procedimiento de un solo recipiente como también en varias etapas.

La reacción entre los poliisocianatos y los polioles se puede catalizar en forma en sí conocida, por ejemplo, empleando octoato de estaño, dilaurato de estaño dibutílico o  
15 aminas terciarias. El uretanacrilato se puede proteger asimismo de una polimerización prematura e indeseable mediante adición de inhibidores adecuados y antioxidantes, en cada caso en una cantidad de un 0,001 a 0,1% en peso, calculado sobre la mezcla total. Estos inhibidores de la polimerización se em-  
20 plean asimismo ventajosamente para obtener una mayor estabilidad durante el almacenamiento bajo oscuridad.

Agentes auxiliares adecuados de este tipo son, por ejemplo, los fenoles y los derivados del fenol, preferen-  
25 temente los fenoles estéricamente impedidos que en ambas posiciones o con respecto a los grupos hidroxifenólicos llevan sustituyentes de alquilo con 1-6 átomos de carbono, aminas, preferentemente acrilaminas secundarias y sus derivados, quinonas, sales de cobre (I) de ácidos orgánicos o compuestos de adición de haluros de cobre-(I) con fosfitos.

30 En especial sean mencionados:

4,4'-bis-(2,6-di-terc.-butil-fenol), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-  
 (3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-bencil)-benceno, 4,4'-butiliden-  
 bis-(6-terc.-butil-m-cresol), 3,5-di-terc.-butil, 4-hidroxi-  
 bencil-fosfonato de etilo, N,N'-bis-( $\beta$ -naftil)-p-fenilen-  
 5 diamina, N,N'-bis-(1-metilheptil)-p-fenilen-diamina, fenil- $\beta$ -  
 naftilamina, 4,4'-bis-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbenxil)-difenil-amina,  
 1,3,5-tris-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-hidrocinnamoil)-hexa-  
 hidro-s-triazina, hidroquinona, p-benzoquinona, 2,5-di-terc.-  
 butilquinona, toluhidroquinona, p-terc.-butil-benzocatecol,  
 10 3-metilbenzocatecol, 4-etil-benzocatecol, cloranilo, naftoqui-  
 nona, naftenato de cobre, octoato de cobre, Cu(I)Cl/trifenil-  
 fosfito, Cu(I)Cl/trimetilfosfito, Cu(I)Cl/triscloroetilfosfito,  
 Cu(I)Cl/tripropilfosfito y p-nitrosodimetilanilina.

Otros estabilizadores adecuados se describen en  
 15 "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), 4ª edición,  
 volumen XIV/1, páginas 433-452, 756, Gerog Thieme Verlag,  
 Stuttgart, 1961. Un estabilizadores especialmente adecuado es  
 por ejemplo, la p-benzoquinona y/o hidroquinonmonometiléter  
 en una concentración desde 0,001 hasta 0,05% en peso, calculado  
 20 sobre la mezcla total.

Los productos de reacción de la presente inven-  
 ción se pueden emplear en parte sin adición de monómero copo-  
 limerizable o disolvente. Sin embargo, como en muchos casos  
 se trata de productos viscosos es recomendable mezclarlos con  
 25 monómeros copolimerizables para obtener viscosidades procesa-  
 bles y/o para variar las propiedades de los productos de endu-  
 recimiento.

Monómeros adecuados son:

1) Los ésteres del ácido acrílico o metacrílico con monoalco-  
 30 holes alifáticos  $C_1-C_8$ , cicloalifáticos  $C_5-C_6$ , o aralifáticos

- C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>, por ejemplo, metilacrilato, etilacrilato, n-propilacrilato, n-butilacrilato, metilhexilacrilato, 2-etilhexilacrilato y los correspondientes ésteres del ácido metacrílico; ciclo-pentilacrilato, ciclohexilacrilato o los correspondientes ésteres del ácido metacrílico; bencilacrilato,  $\beta$ -feniletilacrilato y los correspondientes ésteres del ácido metacrílico.
- 2) Los ésteres hidroxialquílicos del ácido acrílico o metacrílico con 2 a 4 átomos de carbono en el componente alcohol, tal como 2-hidroxietilacrilato, 2-hidroxipropilacrilato, 2-hidroxibutilacrilato, 4-hidroxibutilacrilato o los correspondientes ésteres del ácido metacrílico;
- 3) Los di- y poliacrilatos así como los di- y polimetacrilatos de glicoles con 2 a 6 átomos de carbono y polioles con 3 - 4 grupos hidroxilo y 3 - 6 átomos de carbono, tales como etilenglicoldiacrilato, propandiol-1, 3-diacrilato, butandiol-1,4-diacrilato, hexandiol-1,6-diacrilato, trimetilolpropan-triacrilato, pentaeritritol triacrilato y -tetracrilato, así como los correspondientes metacrilatos, y también los di(met)acrilatos de los poliéterglicoles del glicol, propandiol-1,3 y butandiol-1,4;
- 4) Los compuestos de vinilo y divinilo aromáticos, tales como estireno, metilestireno y divinilbenceno;
- 5) N-metilol acrilamida o N-metilol metacrilamida, así como los correspondientes N-metilol alquiléteres con 1 - 4 átomos de carbono en el grupo alquiléter o bien los correspondientes N-metilol aliléteres, especialmente N-metoximetil (met)acrilamida, N-butoximetil (met)acrilamida y N-aliloximetil (met)acrilamida.
- 6) Los vinilalquiléteres con 1 - 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, tales como vinilmetiléter, viniletiléter, vinil-

propiléter, y vinilbutiléter.

7) El trimetilolpropandialiléter mono (met)acrilato, vinilpiridina, N-vinilcarbazol, trialilfosfato, trialilisocianurato y otros,

5 También se pueden emplear mezclas de uno o varios de los monómeros anteriormente mencionados. Los aditivos ascienden aproximadamente a un 5 - 50% en peso, preferentemente un 20 - 40% en peso, referido a la mezcla de los productos de reacción según la presente invención y monómeros adicionales.

10 Asimismo es posible obtener una viscosidad adecuada mediante mezcla con disolventes inertes, tales como acetato de butilo, acetato de etilo, etanol, isopropanol, butanol, acetona, etilmetilcetona, dietilcetona, ciclohexano, ciclohexanona, ciclopentano, ciclopentanona, n-heptano, n-hexano, n-octano, iso-octano, tolueno, xileno, cloruro metilénico, cloroformo, 1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano, 1,1,2-tricloroetano y tetracloruro de carbono. Para obtener una viscosidad procesable de éstas se pueden agregar un 5 hasta 50% en peso, preferentemente un 20 hasta 40% en peso de disolventes, calculado sobre la mezcla del producto de reacción según la presente invención y disolvente.

15 Naturalmente también es posible emplear mezclas de monómeros adicionales y disolventes dentro de las proporciones cuantitativas especificadas.

25 El endurecimiento de los productos de reacción de la presente invención, en caso dado en mezcla con otros monómeros copolimerizables, se puede efectuar mediante radiación de alta energía, tal como luz ultravioleta, rayos electrónicos o rayos gama, o en presencia de sustancias liberadoras

30

de radicales, tales como iniciadores de la polimerización térmicos.

Los productos de reacción según la presente invención se emplean preferentemente como compuestos de revestimiento que se pueden endurecer por luz ultravioleta y, al ser así empleados, tienen la ventaja especial de endurecer en periodos de tiempo muy cortos en presencia del oxígeno de la atmósfera. Para esta aplicación es necesaria la adición de fotoiniciadores.

Como fotoiniciadores son adecuados los compuestos usualmente empleados, por ejemplo, benzofenona, así como, en general, los compuestos ceto aromáticos que se derivan de la benzofenona, tales como alquilbenzofenonas, benzofenonas halogenometiladas, según la publicación alemana DOS 1.949.010, las cetonas de Michlers, las antronas y las benzofenonas halogenadas. También son adecuadas la benzoina y sus derivados, por ejemplo, según las publicaciones alemanas DOS 1.769.168, 1.769.853, 1.769.854, 1.807.297, 1.807.301, 1.916.678, 2.430.081, y DAS 1.694.149. Otros fotoiniciadores adecuados son la antraquinona y muchos de sus derivados, por ejemplo,  $\beta$ -metilantraquinona, terc.-butilantraquinona y el éster del ácido antraquinon carboxílico, así como los oximéteres según la publicación alemana DOS 1.795.089.

Si los productos de reacción de la presente invención se endurecen sin la adición de ulteriores monómeros entonces se emplean como fotoiniciadores preferentemente los oximéteres según la publicación alemana DOS 1.795.089 así como los derivados de benzofenona de la publicación alemana DOS 1.949.010.

Los fotoiniciadores arriba mencionados, que se

5 pueden emplear en cantidades entre un 0,1 y 20% en peso, preferentemente 0,1 - 5% en peso, referido a los componentes polimerizables, según la aplicación, se pueden emplear como sustancias individuales o, debido a frecuentes efectos sinérgicos ventajosos, también en combinación entre sí.

10 Frecuentemente puede ser ventajoso emplear otros aditivos, bien sea para mejorar las propiedades formadoras de película de los compuestos de resina o para obtener una superficie especialmente resistente a los arañazos en los revestimientos. Así es posible la mezcla con otros tipos de resinas, por ejemplo, con poliésteres saturados o insaturados.

15 Los otros tipos de resina arriba mencionados se emplean preferentemente en cantidades de un 1 a 50% en peso, calculado sobre los componentes polimerizables. Fundamentalmente, sin embargo, se deberán emplear solo aquellas resinas y limitar su cantidad de manera que no se presente ningún perjuicio en la reactividad. Resinas de laca adecuadas, usuales en la industria de las lacas, se describen en las tablas de materias primas para lacas de E. Karsten, 5ª edición, Curt R. Vincentz Verlag, Hannover 1972, páginas 74 a 106, 195 a 258, 20 267 a 293, 335 a 347 y 357 a 366.

25 Aditivos ventajosos que pueden conducir a un ulterior incremento de la reactividad son determinadas aminas terciarias, tales como por ejemplo trietilamina y trietanolina.

Las sustancias mencionadas se emplean preferentemente en cantidades de un 0 hasta 5% en peso, referido a los componentes polimerizables.

30 Una resina típica según la presente invención se prepara, por ejemplo, por reacción de un diisocianato (por

ejemplo toluidiisocianato) con tioglicol, hidroxietilacrilato y, por ejemplo, un poliéter trifuncional basado en trimetilolpropano etoxilado a 60°C bajo conducción de aire por encima de la mezcla de reacción en presencia de 0,01 partes en peso de octoato de estaño como catalizador y un 0,01% en peso de p-benzoquinona como estabilizador. Terminada la reacción el contenido en NCO de la resina debera ser de 0,1% en peso y el contenido en azúfre, determinado por análisis elemental, se debera encontrar entre un 0,7 y 1% en peso. Una resina de estas se puede mezclar con ésteres de ácido acrílico mono-, di- y/o trifuncionales y da, al dotarse de un fotoiniciador, un revestimiento endurecible por rayos ultravioleta para cuero sintético o plásticos, que, después de la fotopolimerización satisface las exigencias con respecto a la solidez al pandeo y resistencia a la abrasión.

Como fuente de radiación para la realización de la fotopolimerización se pueden emplear irradiadores artificiales cuya emisión se encuentre en la zona de 2500 a 5000 Å, preferentemente 3000-4000 Å. Son ventajosas las lámparas de vapor de mercurio, de xenon y de tungsteno, especialmente los radiadores de alta presión de mercurio.

Por regla general se pueden endurecer las capas de los productos de reacción según la presente invención en un espesor entre un 1  $\mu$ m y 0,1 mm (un 1  $\mu$ m =  $10^{-3}$  mm) en menos de un segundo a una película si se irradia a una distancia de unos 8 cm por la luz de una lámpara de mercurio de alta presión, por ejemplo, del tipo HTQ-7 fabricada por la firma Philips.

Si en los revestimientos endurecibles por luz ultravioleta se emplean materiales de carga junto con los compuestos de resina según la presente invención, entonces su uso

5 está restringido a aquellos que por su comportamiento de absorción no perjudiquen el proceso de polimerización. Como materiales de carga permeables a la luz se pueden emplear, por ejemplo, talco, espato pesado, creta, yeso, ácidos silícicos, polvo de amianto y espato ligero.

10 Si el endurecimiento se efectua por iniciadores térmicos o por radiación de alta energía, por ejemplo, radiación electrónica o radiación gama, entonces se pueden utilizar en principio todos los materiales de carga, pigmentos y materiales de refuerzo que se utilizan usualmente en la química de las lacas.

15 La aplicación de los medios de revestimiento sobre sustratos adecuados se puede efectuar según métodos convencionales en la industria de las lacas, tales como pulverización, con rodillos, con espátulas, impresión, inmersión, inundación a brocha o pincel.

20 Sustratos adecuados son el papel, carbón, cuero, madera, plástico, textiles, materiales cerámicos y metales, preferentemente los plásticos y el cuero. Como los medios de revestimiento endurecen en forma de películas con excelentes propiedades mecánicas en periodos desde una fracción de segundo hasta pocos segundos es posible, por ejemplo, adaptar el proceso de revestimiento a las velocidades de procesamiento convencionales en la industria de la estampación.

25 Los aglutinantes según la presente invención son asimismo excelentemente adecuados para la obtención de placas de impresión de foto-relieve y materiales fotoresistentes.

30 El radiador Philips HTQ-7 empleado es una lámpara de mercurio de alta presión fabricada por la firma Philips.

Algunas formas de ejecución típicas se muestran en los ejemplos a continuación para clarificar la invención. Las partes y los porcentajes indicados en los ejemplos son en peso siempre que no se indique otra cosa.

5

EJEMPLO 1.-

10

Un acrilato según la presente invención conteniendo grupos uretano se obtiene por reacción de 111 g de isoforondiisocianato (0,5 moles) con 46,4 g de hidroxietil acrilato (0,4 moles), 6,1 g de tiodiglicol (0,05 moles) y 134 g de un trimetilolpropano hidroxietilado con un índice OH de 250 (peso molecular 675).

15

Después de agregar la cantidad total de isocianato, el tiodiglicol se agrega gota a gota en el transcurso de dos horas bajo enfriamiento y agitando a 40-50°C, no permitiendo que la temperatura de reacción exceda los 60°C. Después de la adición de 0,1 g de octoato de estaño y 0,15 g de benzoquinona a 50-60°C el hidroxietilacrilato se introduce a continuación gota a gota, bajo enfriamiento y conduciendo aire por encima de manera que la temperatura no supere los 65°C.

20

Después de alcanzar un contenido en NCO de aproximadamente un 14% (unas 4 horas) el trimetilolpropano hidroxietilado se agrega en porciones.

25

La mezcla se agita a 60°C conduciendo aire seco por encima hasta que el contenido en NCO ascienda a un 0,1% en peso. Se forma una resina incolora e inodora de viscosidad media.

Comparación 1.-

30

El método adoptado en el ejemplo 1 se realiza pero con la modificación de que se emplean 5,3 g de dietilenglicol en lugar de 6,1 g de tiodiglicol. Se forma una resina

incolora e inodora libre de azúfre química ligado y teniendo un contenido en NCO de  $< 0,1\%$  en peso.

Comparación 2.-

Se realiza el método adoptado en el ejemplo 1 con la modificación de emplear 6,5 g de N-metildietanolamina en lugar de 6,1 g de tioglicol. Esta resina está libre de azúfre químicamente ligado y no se puede distinguir externamente de la resina según el ejemplo 1 y la comparación 1.

Aplicación.-

50 partes de las resinas según el ejemplo 1 y las comparaciones 1 y 2 se hacen reaccionar con 10 partes de acetato de etilo y con 1,5 partes de  $\alpha$ -cianoetil-benzoin etil-éter (fotoiniciador) y con una rasqueta se esparce sobre una placa de vidrio formando una película de 200  $\mu\text{m}$  de espesor. Después de la exposición al aire se endurecen las películas a recubrimientos libres de pegajosidad en una cinta transportadora con una velocidad de cinta ajustable por debajo de un radiador Philips HTQ-7. Las películas así endurecidas se soltaron cuidadosamente de la placa de vidrio y se comprobó su alargamiento a la rotura según DIN 53.455. Los resultados se indican en la tabla 1.

TABLA 1

	Reactividad (velocidad de la cinta m/min)	Alargamiento a la rotura
Resina según el ejemplo 1	25	125
Resina según la comparación 1	10	80
Resina según la comparación 2	25	80

De la tabla se desprende que la resina según la presente invención del ejemplo 1 es claramente más reactiva que un uretanacrilato sin modificar y considerablemente más

elástica que un uretanacrilato no modificado con azúfre o bien modificado con nitrógeno.

EJEMPLO 2.-

5 Un uretanacrilato prepolímero se prepara según el ejemplo 1 pero con la modificación de que se emplean 22,4 g de un poliéster obtenido de trietilenglicol y ácido metileno-bis-tioglicólico (índice OH:250) en lugar de 6,1 g de tioglicol.

Comparación 3.-

10 Se prepara una resina como en el ejemplo 1 pero con la modificación de emplearse 20 g de un poliéster obtenido de ácido adípico y trietilenglicol (índice OH:280) en lugar de 6,1 g de tioglicol.

Aplicación.-

15 Se efectua la misma aplicación como en el ejemplo 1.

Los resultados se muestran en la tabla 2.

TABLA 2

	Reactividad (velocidad de la cinta m/min)	Alargamiento a la rotura %
20 Resina según el ejemplo 2	30	90
Resina según la comparación 3	10	40

25 Se aprecia que también aquí la incorporación de azúfre orgánicamente ligado repercute positivamente sobre la reactividad y la elasticidad.

EJEMPLO 3.-

35 g de un bis-epóxido a base de hexahidroftalato de bis-glicidilo (peso equivalente epóxido : 175) se hace reaccionar con 40 g de lauril mercaptano a 100°C.

30 La reacción está terminada después de 24 horas y

ya no se puede apreciar ningún SH libre más. El producto de reacción se hace reaccionar a continuación con 34,8 g de toluilendiisocianato y después con 23 g de hidroxietil acrilato. Se forma una resina con un contenido en NCO de  $< 0,1\%$  en peso.

Comparación 4.-

35 g de un bis-epóxido a base de hexahidroftalato de bis-glicidilo ( peso equivalente epóxi: 175) se hacen reaccionar con 40 g de ácido undecancarboxílico a  $90^{\circ}\text{C}$  hasta alcanzar el índice de acidez 0. El producto de reacción se hace reaccionar a continuación con 34,8 g de toluilendiisocianato y después con 23,0 g de hidroxietilacrilato a una temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$ . Se forma una resina con un contenido en NCO de  $\approx 0,1\%$  en peso. En la comparación 4 se empleó un ácido carboxílico  $\text{C}_{12}$  alifático, saturado en lugar del  $\text{C}_{12}$ -mercaptano en el ejemplo 3 debido a que el correspondiente  $\text{C}_{12}$ -alcohol (alcohol laurílico) no reaccionaba completamente.

Aplicación.-

Se efectua la misma aplicación como en los ejemplos 1 y 2.

Los resultados se muestran en la tabla 3.

TABLA 3

	Reactividad (velocidad de la cinta m/min)	Alargamiento a la rotura %
Resina según el ejemplo 3	5	130
Resina según la comparación 4	- x )	- x )

x) La película seguía aún muy pegajosa a pesar de un período de exposición extremadamente largo.

En esta aplicación se demuestra claramente la ventaja de la modificación con azúfre.

EJEMPLO 4.-

417 g de toluilendiisocianato se hacen reaccionar con 36 g de tioglicol, 220 g de hidroxietilacrilato y 670 g de un trimetilolpropano etoxilado (Índice OH 250) en presencia de 0,15 g de octoato de estaño durante 8 horas a 60°C hasta que el índice NCO sea 0,1%. 500 g de esta resina se mezclan con 175 g de un triacrilato de trimetilolpropano etoxilado con un índice OH de 550, 270 g de hidroxietil acrilato, 50 g de benzofenona y 45 g de trietanolamina, así como con 20 g de una resina alquídica comercial compuesta de ácido benzóico, ácido 2-etil-caprónico, ácido ftálico, un ácido C<sub>18</sub>-carboxílico sintético, saturado, ramificado, trimetilolpropano y glicerina. Se obtiene un aglutinante incoloro con una viscosidad de 10 poise a una temperatura de 20°C.

Aplicación A.-

Un tejido de algodón asperizado se reviste en la forma usual con una solución de teñido de negro de un poliésterpoliuretano aromático comercial por el proceso de inmersión empleando papel separador. Después de secar y retirar el cuero sintético se estampa con un aglutinante según el ejemplo 5 en una máquina de impresión mediante un cilindro de 48 retículas. El endurecimiento se efectuó bajo una fuente de radiación Hannovia (80 wátios/cm) a una velocidad de la cinta de 20 m/min. Se obtiene una superficie resistente a los disolventes, sólida a los arañazos y a la abrasión con un brullo similar a la laca. Un resultado similar se obtiene si la mezcla se aplica mediante una rasqueta con ranuras de 20  $\mu$  y se realiza el proceso arriba descrito.

Aplicación B.-

Sobre un cuero de vaca curtido al cromo, ligera-

mente esmerilado, ulteriormente curtido en la forma usual con un 6% en peso de curtientes sintéticos y vegetales se pulveriza una imprimación usual, teñida de rojo, de un aglutinante de poliacrilato blando (aproximadamente 25 Shore A), albúmina y un aglutinante de butadieno-acrilonitrilo semiduro (aprox. 40 Shore A), se seca, se plàncha, se estampa y después se pulveriza igualmente la mezcla mencionada en el ejemplo 4 diluida con acetato de etilo 1:1 endurecible bajo luz ultravioleta. Después de endurecer (polimerización) mediante un radiador Hannoveria se obtiene un acabado brillante resistente a la abrasión y a los disolventes.

#### EJEMPLO 5.-

Un politioéter con un índice OH de 350 se obtiene por autocondensación de tiodiglicol según la patente alemana 1.039.232.

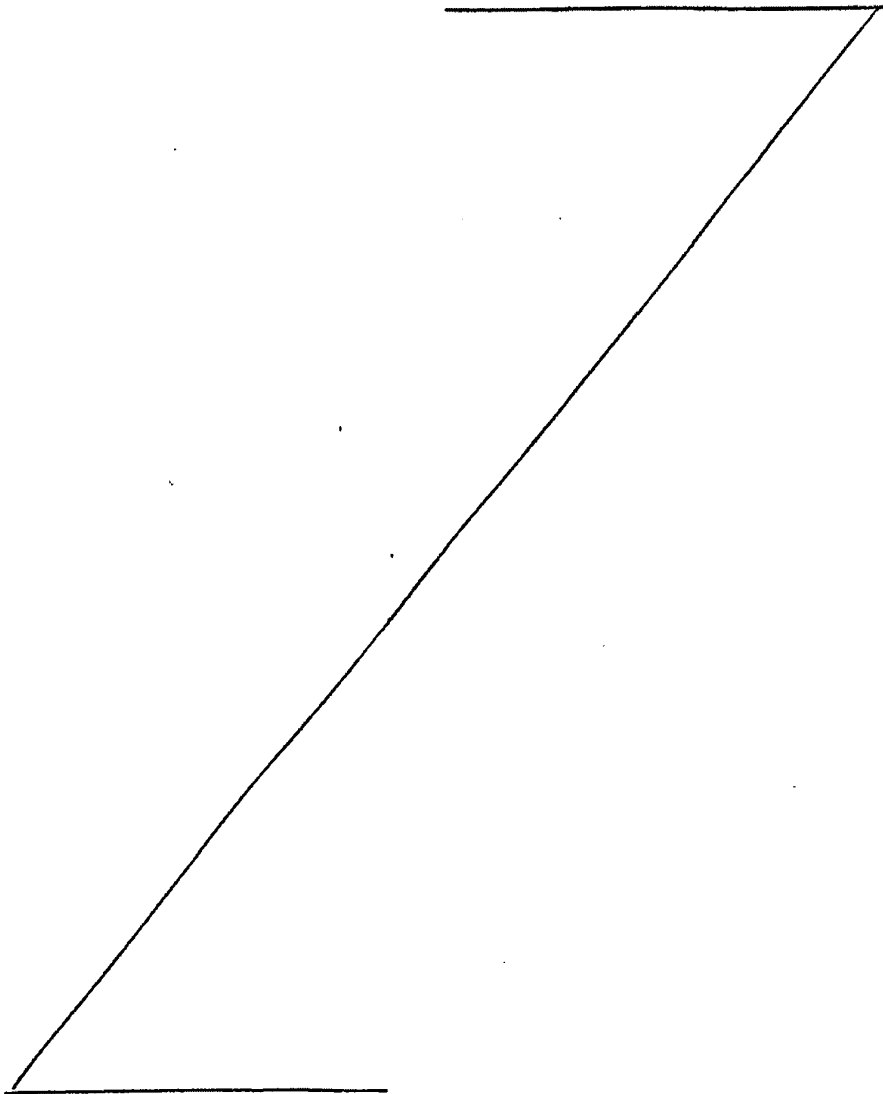
Según descrito en el ejemplo 1, 111 g (0,5 moles) de isoforondiisocianato se hace reaccionar con 46,4 g (0,4 moles) de hidroxietilacrilato, 16 g de politioéter obtenido según la patente alemana 1.039.232 y con un índice OH de 350, así como con 84 g de un trimetilolpropano hidroxietilado con un índice OH de 400 (peso molecular 420). Se obtiene una resina incolora de baja viscosidad.

100 g de la resina obtenida en el ejemplo 6 se mezcla con 3 g de benzofenona y 2,5 g de trietanolamina. Se produce una película de 500  $\mu$  de espesor sobre una lámina de poliéster previamente especialmente tratada. Después de cubrir la película húmeda con una lámina de material sintético muy delgada se expone la película durante 90 segundos a un tubo fluorescente del tipo Tl-Ak (firma Philips) mediante un negativo de medio tono. Terminada la exposición los puntos sin ex-

poner se enjuagan con acetato de etilo y el relieve formado se vuelve a exponer durante 10 segundos a una fuente de radiación de alta presión HTQ-7. Se forma un relieve con una imagen exacta.

5

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de un aglutinante endurecible por radiación caracterizado porque se hace reaccionar un poliisocianato, un hidroxialquilacrilato y un poliol de manera que el producto de reacción tenga incorporado azúfre orgánicamente ligado en forma de un grupo tio o ditio o grupos tio y ditio en una cantidad de un 0,01 a 10% en peso, referido al aglutinante.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar,

A) 1 gramo-equivalente de NCO de un poliisocianato conteniendo 2 a 3 grupos isocianato por molécula,

B) 0 a 0,7 gramos-equivalentes de OH de un poliol conteniendo como mínimo dos grupos OH por molécula, libre de azúfre orgánicamente ligado,

C) 0,01 a 0,7 gramos-equivalentes de OH de un hidroxialquilacrilato conteniendo 2 a 6 átomos de carbono en el grupo alquilo y

D) 0,01 a 0,3 gramos-equivalentes de OH de un poliol conteniendo como mínimo un grupo tio o ditio o los grupos tio y ditio estando presentes en un 0,01 a 10% en peso, referido al aglutinante, siendo la suma de los gramo-equivalentes de OH de B a D de 1 a 1,2 y el contenido en azúfre orgánicamente ligado derivado del tio o ditio o de los grupos tio y ditio de un 0,01 a 10% en peso, referido al aglutinante.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido en azúfre orgánicamente ligado

es de un 0,1 a 5% en peso.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente B es un poliol alifático, saturado 2 a 6-valente; con un índice OH de 50 a 1830 mg de KOH/g de sustancia, o representa el poliol anteriormente mencionado cuya cadena alifática contiene uno o varios grupos iguales o diferentes de la serie fenileno, ciclohexileno, oxi (-O-), carboxilato, (-C-O-), ureileno (-NH-C-NH-) y oxicarbonilamino

$$\begin{array}{c} \text{"} \\ \text{O} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{"} \\ \text{O} \end{array}$$

10 (-O-C-NH-), o una mezcla de tales polioles, y el componente D

$$\begin{array}{c} \text{"} \\ \text{O} \end{array}$$

es un poliol alifático, saturado, 2 a 4 valente, con un índice OH de 50 a 920 mg de KOH/g de sustancia y teniendo uno o varios grupos tio en la cadena alifática, o el poliol arriba mencionado que adicionalmente contiene en la cadena alifática uno

15 o más grupos iguales o diferentes de la serie fenileno, ciclohexileno, oxi, arboxilato, ureileno y oxicarbonilamino.

5.- Procedimiento para la obtención de aglutinantes endurecibles por radiación, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20

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

18 AGO. 1978

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GÓMEZ AGUIRRE Y PONES

per. p. Firmador: J. Suarez Diaz

