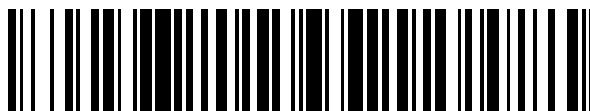


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 956**

51 Int. Cl.:

B05D 3/06 (2006.01)

B29C 71/04 (2006.01)

C08J 3/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2009** **E 09014022 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015** **EP 2198981**

54 Título: **Procedimiento y equipo para la polimerización y la reticulación directas de unos acrilatos y metacrilatos, que son inducidas por radiaciones**

30 Prioridad:

10.12.2008 DE 102008061244

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.02.2016

73 Titular/es:

**IOT - INNOVATIVE
OBERFLÄCHENTECHNOLOGIEN GMBH (100.0%)
Permoserstrasse 15
04318 Leipzig, DE**

72 Inventor/es:

**RIEDEL, CARSTEN, DR.;
MEHNERT, REINER, PROF. DR.;
BAUER, FRANK, DR. y
SCHUBERT, ROLF, DR.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 558 956 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y equipo para la polimerización y la reticulación directas de unos acrilatos y metacrilatos, que son inducidas por radiaciones

El invento se refiere a un procedimiento para el desencadenamiento directo de la polimerización y de la reticulación de unos acrilatos y metacrilatos monoméricos y/u oligoméricos mediante una radiación ultravioleta. Para la irradiación se combina una fuente de fotones altamente energéticos, p.ej. un radiador excímero de xenón o argón, con un radiador de mercurio a presión mediana. La irradiación se efectúa bajo un gas inerte en el caso de una concentración de oxígeno fuertemente disminuida.

La polimerización y la reticulación directas mediante una radiación ultravioleta significan en este caso que la polimerización y la reticulación se desencadenan de manera exclusiva por fotones directamente en la matriz de monómero/oligómero sin la adición correspondiente al estado de la técnica de unos agentes fotoiniciadores a unos acrilatos o metacrilatos.

Hasta ahora se conoce que unos electrones rápidos pueden desencadenar la polimerización y la reticulación directas de unos acrilatos y metacrilatos. El mecanismo de reacción y los métodos para realizar el endurecimiento con rayos de electrones se describen detalladamente p.ej. en la referencia de R.Mehnert, I.Janovsky, A.Pincus: UV & EB Curing Technology and Equipment, Wiley-SITA, Londres 1998.

El endurecimiento con rayos de electrones de unos acrilatos y metacrilatos se efectúa siempre bajo un gas inerte. Mediante una irradiación con electrones se generan unas altas densidades de radicales por medio de una absorción directa y la interacción de Coulomb de los electrones rápidos en la matriz de acrilato/metacrilato. La polimerización y la reticulación transcurren con una alta velocidad. Puesto que la concentración de oxígeno en la zona de irradiación se ha reducido fuertemente, se pueden desprestigiar unas reacciones con oxígeno tales como la captura de los radicales iniciadores o la interrupción de la cadena por medio de oxígeno. Mediante un endurecimiento con rayos de electrones resultan de este modo unos retículos con una alta densidad de retículos y unos muy altos pesos moleculares.

Una ventaja de los revestimientos endurecidos con rayos de electrones es su contenido extremadamente pequeño de unos componentes de bajo peso molecular que son capaces de migrar. El endurecimiento con rayos de electrones se emplea por lo tanto frecuentemente para el endurecimiento de unas tintas de impresión y de unos revestimientos de envases para alimentos.

Correspondientemente al estado de la técnica, para la polimerización y la reticulación de unos acrilatos o metacrilatos por medio de una radiación UV-B o UV-A es necesaria la adición de un agente fotoiniciador con unas concentraciones típicas de 2 a 8 % de Ma. Los acrilatos o metacrilatos no absorben nada de la radiación UV-B o UV-A. El agente fotoiniciador posee, sin embargo, unos cromóforos, que absorben los fotones y que a través de unas reacciones consecutivas forman pares de radicales. Estos radicales desencadenan entonces la polimerización y la reticulación de la matriz de acrilato/metacrilato. En este caso se trata de un desencadenamiento indirecto de la polimerización y la reticulación.

El documento de publicación de solicitud de patente alemana DE102005024362 divulga un procedimiento para la producción de unos materiales endurecidos a partir de unas mezclas de sustancias que son endurecibles con una radiación actínica (que se denominarán seguidamente mezclas de sustancias) mediante irradiación con una radiación UV que tiene la distribución espectral y las dosis siguientes:

- longitud de onda λ = de 400 a 320 nm (de 3,10 eV a 3,87 eV); dosis = de 500 a 2.500 mJ/cm²;
- longitud de onda λ = de 320 a 290 nm (de 3,87 eV a 4,27 eV); dosis = de 700 a 3.000 mJ/cm²;
- longitud de onda λ = de 290 a 180 nm (de 4,27 eV a 6,89 eV); dosis = de 100 a 500 mJ/cm

Es desventajoso el hecho de que al realizar el endurecimiento con rayos UV, que corresponde al estado de la técnica, más de un 60 % de las sustancias extraíbles son unos productos de degradación de agentes fotoiniciadores o respectivamente unos agentes fotoiniciadores que no se han convertido químicamente. Es una misión del invento eliminar las desventajas precedentemente mencionadas del estado de la técnica y proporcionar una superficie con una dureza superficial mejorada, que constituya una barrera contra la difusión para sustancias gaseosas y líquidas, y que de esta manera dé lugar a una mejorada estabilidad de la superficie frente a las sustancias químicas así como una estabilidad más alta contra la meteorización exterior. Esta desventaja es resuelta de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 5 de esta patente mediante la combinación de una radiación excímera y de otra de rayos UV de mercurio para desencadenar la polimerización y la reticulación de unos acrilatos y metacrilatos directamente, es decir sin la adición de unos agentes fotoiniciadores, y con una proporción fuertemente disminuida de sustancias extraíbles, y a continuación esto se va a explicar más detalladamente.

Se encontró que en el caso de efectuarse la irradiación de unos acrilatos y metacrilatos con unos fotones altamente energéticos, cuyas energías se sitúan en el intervalo comprendido entre 6 y 10 eV, tanto los grupos de acrilato, de

carbonilo como también sus grupos de vinilo actúan como unos cromóforos internos, que absorben los fotones. Como consecuencia de ello resultan unos estados moleculares excitados, que forman unos pares de radicales o bien mediante una descomposición unimolecular y/o mediante una abstracción de H, y por consiguiente pueden desencadenar la polimerización y la reticulación por radicales.

Estos fotones altamente energéticos desencadenan en los acrilatos y metacrilatos unos procesos de formación de radicales, como los que transcurren análogamente en unos agentes fotoiniciadores en el caso de unas más pequeñas energías de los fotones. En el caso de una irradiación mediante fotones altamente energéticos, la formación de radicales se efectúa en este caso directamente en el acrilato o metacrilato y no en el agente fotoiniciador añadido.

En el caso de la absorción de fotones con unas energías situadas entre 6 y 10 eV, los acrilatos y metacrilatos actúan como unos "agentes fotoiniciadores internos".

Sorprendentemente, se encontró asimismo que la polimerización y la reticulación en unos acrilatos y metacrilatos no sólo se pueden desencadenar mediante unos fotones - lo que también se designa como endurecimiento con rayos UV - sin la adición de unos agentes fotoiniciadores, sino que también se pueden endurecer completamente unas capas de hasta por encima de 50 µm en menos de 1 s, cuando se cumplen las siguientes condiciones:

- Como fuente de los fotones altamente energéticos se emplea un radiador excímero con unas energías de fotones de 7,2 eV (un radiador de xenón) o de 9,85 eV (un radiador de argón) con una potencia suficiente.

La matriz de acrilato/metacrilato es irradiada con estos fotones.

Un radiador excímero de argón apropiado para esto se ha descrito p.ej. en el documento de patente europea EP 000001050395B1.

Unos radiadores excímeros de xenón, tales como los que se han descrito para el mateado físico p.ej. en el documento de solicitud de patente alemana DE 102006042063A1 o DE 102005060198A1, son apropiados en principio como fuentes para fotones altamente energéticos para la polimerización y la reticulación directas de acrilatos.

- Inmediatamente, en los sentidos cronológico y espacial, después de la irradiación con fotones altamente energéticos, la irradiación de la matriz de monómeros/oligómeros se efectúa con un radiador de mercurio a presión mediana, cuyo alojamiento de cuarzo no posee ningún filtro para el ozono, que absorbe la porción de rayos UV-C del espectro de descarga en gas del mercurio por debajo de una longitud de onda de 230 nm.

- Ambos procesos de irradiación se efectúan bajo un gas inerte, p.ej. nitrógeno o dióxido de carbono, en el caso de un contenido de oxígeno más pequeño que 2.000 ppm, de manera preferida más pequeño que 100 ppm.

La irradiación se puede efectuar ventajosamente con el equipo que se representa esquemáticamente en la Figura 1 y que se va a describir más detalladamente en lo sucesivo con ayuda de ésta.

Figuras

Figura 1

Equipo para la polimerización y la reticulación directas, inducidas por radiaciones, de unos acrilatos y metacrilatos (expuesto esquemáticamente).

Figura 2

Determinación mediante una cromatografía de gases en el espacio de cabeza (en inglés "GC headspace") de unos componentes capaces de migrar procedentes del revestimiento de una lámina de PET con el nanomaterial compuesto de acrilato 315 MOX sin ningún agente fotoiniciador, endurecido según el procedimiento conforme al invento (parte superior), de unos componentes capaces de migrar procedentes de la lámina de PET (parte central) que se utiliza como sustrato y de unos componentes capaces de migrar procedentes del revestimiento de una lámina de PET con el nanomaterial compuesto de acrilato 315 MOX, endurecido con 4 % del agente fotoiniciador Darocur 1173 (de CIBA, Basilea) conforme al estado de la técnica con un radiador de mercurio a presión mediana (parte inferior).

Una cámara de irradiación 1 cerrada es abastecida con nitrógeno gaseoso a través de las toberas de entrada 2 y a través de unas toberas de volumen 3. Directamente detrás de las toberas de entrada está dispuesto el radiador excímero 4 de xenón o argón.

Él posee una refrigeración con agua y una alimentación con nitrógeno 5 por encima de su tubo radiador.

El alojamiento del radiador 4 se asienta estancamente sobre el segmento superior de la cámara de irradiación 1.

La emisión del radiador excímero 4 se efectúa de una manera dirigida hacia el plano de irradiación de la cámara 1.

La muestra 8 revestida con un acrilato o metacrilato llega, a través de una cinta transportadora 6, a la cámara de irradiación 1 inertizada y atraviesa en primer lugar la zona de irradiación del radiador excímero 4.

En la dirección de la pista de movimiento, inmediatamente detrás del radiador excímero 4 está dispuesto el radiador 7 de mercurio a presión mediana.

La cámara de irradiación 1 posee en esta posición una placa de cuarzo hermetizada, a través de la cual puede penetrar la radiación. El radiador 7 de mercurio a presión mediana está separado por consiguiente con respecto de la cámara 1 de un modo impermeable a gases y se puede hacer funcionar con su refrigeración usual.

Es ventajoso que tanto los tubos de cuarzo del radiador 7 de mercurio así como también la placa de cuarzo que está situada sobre la cámara de irradiación sean transparentes hasta unas longitudes de onda de 180 nm.

La muestra 8 que está revestida con un acrilato o metacrilato, atraviesa sobre la cinta transportadora la zona de irradiación del radiador excímero 4 y del radiador 7 de mercurio a presión mediana. Después de haber atravesado el equipo descrito, la muestra 8 se ha polimerizado y reticulado completamente.

Una ventaja esencial del procedimiento conforme al invento es la posibilidad de endurecer a unas capas de acrilatos o metacrilatos sin la adición de unos agentes fotoiniciadores en el caso de unos cortos períodos de tiempo de irradiación.

Otra ventaja del procedimiento conforme al invento consiste en que la alta densidad de reticulación de la matriz polimérica producida por medio de la combinación de una radiación excímera y de una radiación UV de mercurio genera una alta dureza superficial de los revestimientos, constituye una barrera para la difusión de sustancias gaseosas y líquidas, y de esta manera da lugar a una mejorada estabilidad frente a sustancias químicas así como provoca una más alta estabilidad térmica frente a la meteorización externa.

La estabilidad frente a la meteorización se mejora sobre todo mediante el recurso de que no están presentes restos de agentes fotoiniciadores o de sus productos de degradación que, en el caso de la irradiación del sol, generan radicales, y por consiguiente pueden desencadenar unos procesos de degradación en la matriz polimérica.

En el caso de la irradiación de unas capas de acrilato/metacrilato con unos fotones que tienen una longitud de onda de 172 o 126 nm se obtiene por lo general una microestructura sobre la superficie de la capa, que hace que la superficie de la capa aparezca como mate. La pérdida de brillo es dependiente, entre otras cosas, de la diferencia de entoldado (¿cronológica?) entre la irradiación excímera y la irradiación de mercurio, y de la formulación de acrilato o metacrilato, pero no se puede evitar totalmente, es decir que el endurecimiento directo por radiación UV conforme al invento conduce siempre a una pérdida de brillo del revestimiento.

El procedimiento conforme al invento se va a ilustrar en lo sucesivo con ayuda de unos ejemplos.

Ejemplo 1

Se preparan dos formulaciones de acuerdo con la Tabla 1 con y sin un agente fotoiniciador.

Tabla 1: Formulaciones de acrilatos/metacrilatos con y sin un agente fotoiniciador

Formulación 1 (sin agente fotoiniciador)		Formulación 2 (con un agente fotoiniciador)	
Componente	% en peso	Componente	% en peso
Uretano-acrilato EB 5129 (CYTEC*)	10	Uretano-acrilato EB 5129 (CYTEC)	10
Uretano-acrilato EB 264 (CYTEC)	25	Uretano-acrilato EB 264 (CYTEC)	25
Diacrilato de hexanodiol SR 238 (Sartomer**)	60	Diacrilato de hexanodiol SR 238 (Sartomer)	57
Metacrilato oligomérico SB 500 E 50 (Sartomer)	5	Metacrilato oligomérico SB 500 E 50 (Sartomer)	5
		Agente fotoiniciador DC 1173	3
CYTEC*: Cytec Surface Specialties SA/NV, Europa, Erasmus Office Park, Square Marie Curie 11,B-1070 Bruselas, Bélgica Sartomer**: SARTOMER Division of CRAY VALLEY, La Defense 2 - 12, place de l'Iris, F-92062 - PARIS LA DÉFENSE CEDEX			

Las formulaciones líquidas 1 y 2 se aplican con una rasqueta rodante sobre una lámina de poliéster del tipo Melinex 505. El peso aplicado se ajusta a 10 g/m². Luego, el revestimiento se hace pasar con una velocidad de 3 m/min a través de una instalación de irradiación y se endurece de una manera correspondiente a la Figura 1.

La formulación (sin agente fotoiniciador) se irradia tanto con unos fotones del radiador excímero de 172 nm con una dosis de 12 mJ/cm² e inmediatamente a continuación con un radiador de mercurio a presión mediana que tiene una potencia eléctrica de 120 W/cm. La dosis aplicada con este radiador es de 800 mJ/cm². La irradiación se efectúa bajo nitrógeno en el caso de una concentración residual de oxígeno de 50 ppm.

La formulación 2 (con un agente fotoiniciador) se aplica asimismo con un peso aplicado de 10 g/m², pero solamente se endurece con el radiador de mercurio a presión mediana.

La dosis aplicada es asimismo de 800 mJ/cm². Como en el caso de la formulación 1, la irradiación se efectúa bajo nitrógeno en el caso de una concentración residual de oxígeno de 50 ppm.

Ejemplo 2

Como formulación 3 o respectivamente 4 se utiliza un barniz de nanomaterial compuesto 315 MOX o respectivamente M III que es obtenible comercialmente, del fabricante Cetelon Nanotechnik GmbH, que contiene unos acrilatos difuncionales como agente diluyente reactivo, unos uretano-acrilatos oligoméricos como agente aglutinante y aproximadamente 25 % de un SiO₂ con un tamaño a la escala de los nanómetros como componente inorgánico.

Los resultados conseguidos en este caso se representan en la Tabla 2.

En este caso, las formulaciones 3 y 4 ejemplificativas con las irradiaciones con un radiador excímero y un radiador de mercurio representan los usos conformes al invento y se ilustran tal como sigue:

*Nanolack 315 MOX, **Nanolack M III, fabricante: Cetelon Nanotechnik GmbH, Gustav-Adolf-Ring 22, D-04838 Eilenburg, valoración de la estabilidad frente a sustancias químicas según la norma EN 12 720: 5 = ninguna modificación visible, 4 = ligeras modificaciones del brillo y del color, 3 = ligeras marcaciones, 2 = fuertes marcaciones, pero la estructura superficial está ampliamente inalterada.

Como resultado de la irradiación conforme al invento se puede comprobar que el grado de conversión de los enlaces dobles para las formulaciones sin ningún agente fotoiniciador sobrepasa manifiestamente al grado de conversión de la formulación con un agente fotoiniciador, que la migración global para unos revestimientos sin ningún agente fotoiniciador está ampliamente por debajo de la de los correspondientes revestimientos con un agente fotoiniciador, que la estabilidad frente a sustancias químicas de la capa endurecida según el procedimiento conforme al invento es por lo menos comparable con la de un revestimiento endurecido por medio de un radiador de mercurio a presión mediana y que la microdureza de la capa endurecida directamente es manifiestamente más alta que la microdureza del revestimiento endurecido con un radiador de mercurio a presión mediana.

Tabla 2

Revestimiento según la	Endurecimiento	Grado de conversión de enlaces dobles en %, determinado con FTIR-ATR (Bruker)	Brillo a 60°	Migración global determinada como la suma de las porciones capaces de migrar (área del pico) con una Headspace GC (Perkin Elmer)	Estabilidad frente a sustancias químicas acetona 16 h mostaza 16 h NaOH 10 min al 25 % yodo 2 min al 2 %	Microdureza (Dureza de Martens de acuerdo con la norma DIN EN ISO 14577) en N/mm ² determinada con un Fischerscope HM 200
Formulación 1 (sin agente fotoiniciador)	con un radiador excímero de 172 nm y un radiador de Hg	99	6	2,1X10 ⁵ µVs	acetona 3 mostaza 5 NaOH 4 yodo 3,5	131
Formulación 2 (con un agente fotoiniciador)	radiador de Hg (estado de la técnica)	92	65	5.4x10 ⁵ µVs	acetona 4 mostaza 5 NaOH 5 yodo 3	113
Formulación 3 nanomaterial compuesto* (sin agente fotoiniciador)	con un radiador excímero de 172 nm y un radiador de Hg	99	3,9	1,4x10 ⁵ µVs	acetona 4 mostaza 5 NaOH 5 Yodo 4,5	294
Formulación 4 nanomaterial compuesto** (con un agente fotoiniciador)	con un radiador excímero de 172 nm y un radiador de Hg	98	5,1	2,5x10 ⁵ µVs	acetona 2 mostaza 5 NaOH 5 yodo 4	182

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el desencadenamiento directo de la polimerización y la reticulación de unos acrilatos y metacrilatos monoméricos y/u oligoméricos mediante una radiación ultravioleta, **caracterizado por que** para la irradiación se combina un radiador excímero de xenón o respectivamente argón con un radiador de mercurio a presión mediana y la irradiación se efectúa bajo un gas inerte en el caso de una concentración de oxígeno fuertemente disminuida.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** los acrilatos y metacrilatos monoméricos y/u oligoméricos son irradiados en la primera etapa de irradiación con los fotones de un radiador excímero e inmediatamente a continuación en el sentido cronológico con los fotones de un radiador de mercurio a presión mediana.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** las dos irradiaciones se efectúan en una cámara cerrada, que está rellena con un gas inerte tal como nitrógeno o dióxido de carbono, y porque la concentración de oxígeno en las zonas de irradiación es < 100 ppm.
4. Disposición para el desencadenamiento directo de la polimerización y la reticulación de unos acrilatos y metacrilatos monoméricos y/u oligoméricos, **caracterizada por que** ella se compone de una cámara de irradiación (1) cerrada, que tiene unas toberas de entrada (2) y unas toberas de volumen (3) para la insuflación de nitrógeno gaseoso y por que inmediatamente detrás de las toberas de entrada (2) está dispuesto un radiador excímero (4) de xenón o argón, que tiene una refrigeración con agua y una alimentación de nitrógeno (5) situadas por encima de su tubo radiador, estando asentado el alojamiento del radiador (4) de una manera estanca sobre el segmento superior de la cámara de irradiación (1), y estando dirigida la emisión del radiador excímero 4 hacia el plano de irradiación de la cámara (1) y estando dispuesto éste en la dirección de la pista de un dispositivo de transporte (6) en la cámara de irradiación (1) inertizada, y estando dispuesto directamente detrás del radiador excímero (4) un radiador (7) de mercurio a presión mediana, y teniendo la cámara de irradiación (1) en esta posición una placa de cuarzo hermetizada, a través de la cual puede penetrar la radiación, y estando separado el radiador de mercurio a presión mediana (7) de la cámara (1) de una manera impermeable a los gases.

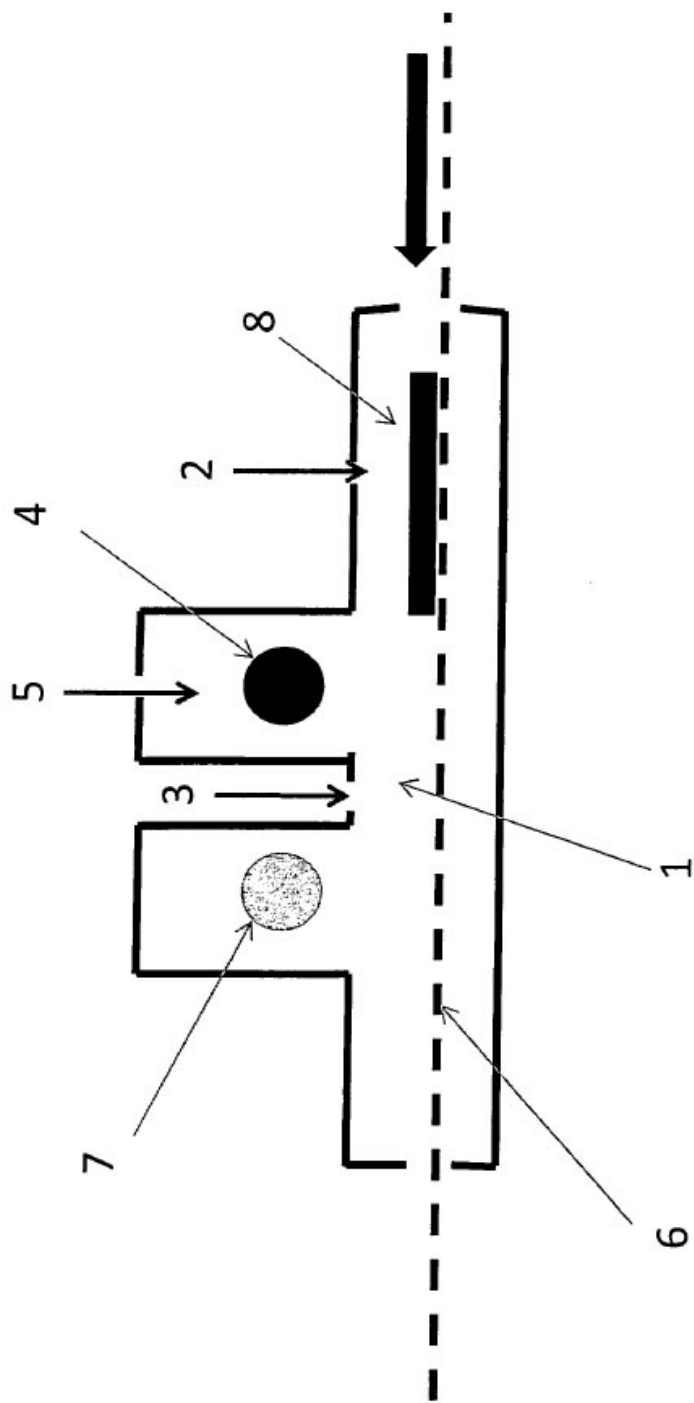


FIGURA 1

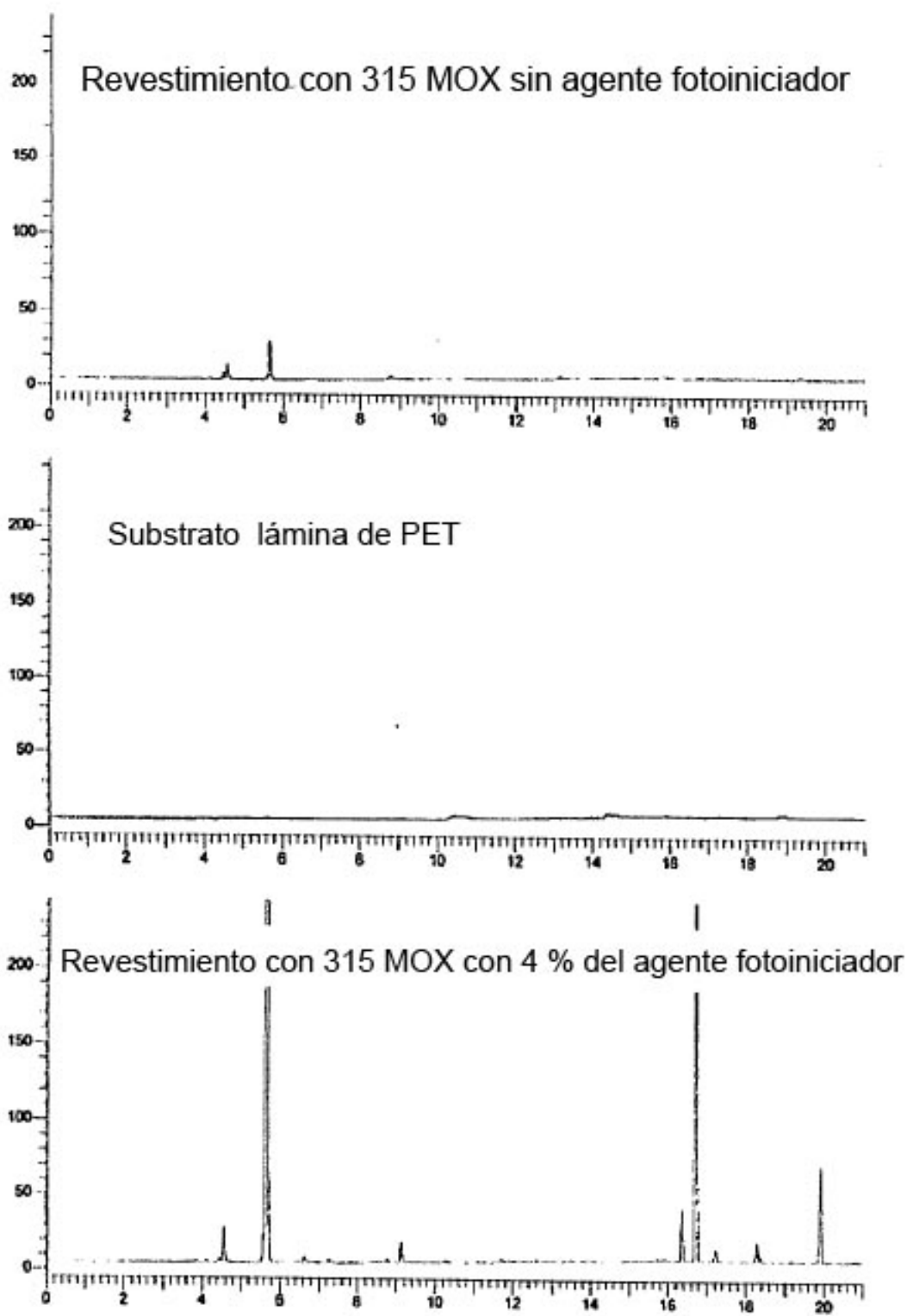


Figura 2

Tiempo en min.