

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 661**

51 Int. Cl.:

**C07D 307/12** (2006.01)

**C08K 5/1535** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2014** **E 14189499 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017** **EP 3012253**

54 Título: **Derivados de tetrahidrofurano**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**16.10.2017**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**HAAF-KLEINHUBBERT, CHRISTINA;**  
**GATTI, MICHELE y**  
**HABRAKEN, GIJSBRECHT**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 637 661 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

Derivados de tetrahidrofurano

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a derivados de tetrahidrofurano de estructura especial que son adecuados para el recubrimiento de las superficies de sustratos sólidos, en particular de plásticos.

**Estado de la técnica**

El documento EP-A-043.448 describe ésteres del ácido dimetacrílico del 2,5-dimetiloltetrahidrofurano. Según la divulgación en la página 4, líneas 13-14, estos compuestos son sustancias de alta viscosidad. Los compuestos se usan como componente fundamental de adhesivos o agentes obturantes que curan con exclusión de oxígeno.

10 El documento DE-A-10.2010.044.206 describe un procedimiento para la preparación de met(acrilatos) curables por radiación a base de glicerina propoxilada. En este caso se hace reaccionar inicialmente ácido (met)acrílico con glicerina propoxilada de 3 a 4 veces, seguido de la eliminación del exceso de ácido (met)acrílico de la mezcla de reacción obtenida mediante extracción acuosa.

15 El documento DE-A-10.2010.044.20 4 describe un procedimiento para la preparación de met(acrilatos) curables por radiación a base de glicerina etoxilada. En este caso se hace reaccionar inicialmente ácido (met)acrílico con glicerina etoxilada de 2,9 a 4 veces, seguido de una eliminación del exceso de ácido (met)acrílico de la mezcla de reacción obtenida mediante la reacción con al menos un epóxido, al menos bifuncional, aromático o alifático. El documento US 3256254 describe, entre otros, el uso de 2,5-dimetiloltetrahidrofurandiactilato como componente de masas de inmersión.

20 **Descripción de la invención**

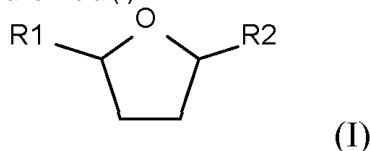
El objetivo de la presente invención era facilitar sustancias que fueran adecuadas para el recubrimiento de superficies de sustratos sólidos y en particular plásticos ("materia plástica"), realizándose el curado del recubrimiento mediante curado por radiación, en particular con luz UV. Los recubrimientos curados, en particular las lacas curadas por UV, deberían presentar en este caso una dureza elevada.

25 En particular las sustancias que van a desarrollarse deberían cumplir a la vez los tres criterios siguientes:

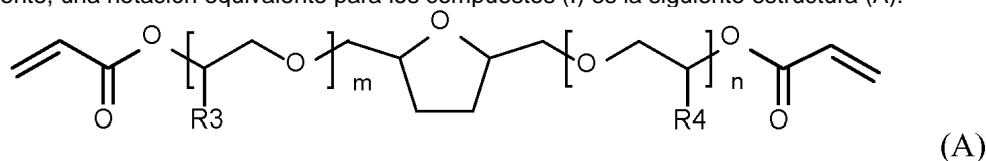
(1) la viscosidad de las sustancias como tales debería situarse por debajo de 500 mPas (medido con un viscosímetro Brookfield a 25 °C, gradiente de velocidad de 1000 s<sup>-1</sup>, según la norma DIN EN ISO 3219/A.3).

30 (2) la dureza pendular de los recubrimientos que resultan cuando las sustancias se han aplicado sobre las superficies de sustratos sólidos y se han curado mediante curado por UV debe ser superior a 70 s (dureza pendular según König, medido según la norma DIN 53157; en este método la amortiguación de péndulo se indica en segundos).

35 (3) la adherencia al plástico debe ser de 0 a 2, preferiblemente 0 o 1 (medido según el método de corte reticular según la norma DIN EN ISO 2409, situándose los valores G según el sistema de calificaciones escolares en el intervalo de 0 a 5; en este caso 0 representa el mejor valor y 5 el peor). El objeto de la invención son inicialmente derivados de tetrahidrofurano de la fórmula (I)



40 en la que el resto R1 tiene el significado (CH<sub>2</sub>=CH-CO-O-(CHR<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>m</sub>-CH<sub>2</sub>)- y el resto R2 tiene el significado (CH<sub>2</sub>=CH-CO-O-(CHR<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>)-, significando los restos R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> independientemente entre sí hidrógeno o metilo, y con la condición de que la suma de los índices m y n sea un número en el intervalo de 5 a 12. Por consiguiente, una notación equivalente para los compuestos (I) es la siguiente estructura (A):

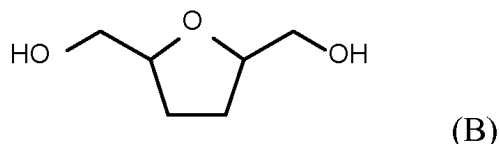


En cuanto a fórmula (I) es válido el que los sustituyentes R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se puedan encontrar o bien en el mismo lado o en lados diferentes del plano de referencia que se da mediante el anillo de cinco miembros. En otras palabras, los

compuestos (I) pueden presentarse en la forma cis o trans. A estos isómeros se les denominaría de manera correspondiente cis-2,5-R1-R2-tetrahidrofurano o trans-2,5-R1-R2-tetrahidrofurano.

Los compuestos (I) en sí pueden prepararse según todos los métodos conocidos por el químico.

5 Preferiblemente, los compuestos (I) se preparan de la manera siguiente: se hace reaccionar 2,5-dimetiloltetrahidrofurano, al que corresponde la fórmula (B),



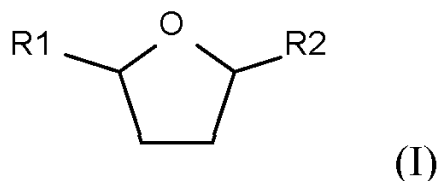
10 directamente o tras una etoxilación y/o propoxilación precedente con ácido acrílico. En este caso se trabaja preferiblemente con un exceso de ácido acrílico en un disolvente orgánico, en particular ciclohexano o metilciclohexano, y en presencia de un catalizador de esterificación ácido, en particular ácido metanosulfónico, ácido sulfúrico o ácido p-toluenosulfónico.

Preferiblemente se emplean mezclas técnicas del diol (B), situándose la relación cis/trans (molar) en particular en el intervalo de 95 : 5 y 5 : 95. Se prefiere especialmente en este caso una relación cis/trans (molar) en el intervalo de 95: 5 y 50 : 50 y en particular en el intervalo de 95 : 5 y 80 : 20.

15 Después de finalizar la esterificación se elimina el disolvente utilizado, preferiblemente mediante destilación, en particular a presión disminuida. Igualmente se elimina el exceso de ácido acrílico, lo cual puede suceder de manera diferente, por ejemplo mediante destilación, eliminación por lavado o por vía química.

Siempre que se elimine el exceso de ácido acrílico mediante eliminación por lavado es válido: para la eliminación por lavado se recurre preferiblemente a una extracción con medio acuoso (compárese para ello por ejemplo con la divulgación pertinente del documento DE-A-102010044206).

20 Siempre que se elimine el exceso de ácido acrílico mediante captura por vía química es válido: la captura por vía química se realiza preferiblemente mediante la reacción del exceso de ácido acrílico con compuestos epoxídicos, en particular compuestos epoxídicos al menos bifuncionales (compárese para ello por ejemplo con la divulgación pertinente del documento DE-A-10.2010.044204). Otro objeto de la invención son masas de recubrimiento que contienen uno o varios derivados de tetrahidrofurano de la fórmula (I)



25 en la que el resto R1 tiene el significado  $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CHR}_3-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{CH}_2)-$  y el resto R2 tiene el significado  $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CHR}_4-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_2)-$ , significando los restos R3 y R4 independientemente entre sí hidrógeno o metilo, y con la condición de que la suma de los índices m y n sea un número en el intervalo de 5 a 12. En cuanto a la preparación de los compuestos (I) se remite a lo que se ha expuesto con anterioridad, tanto a lo que se refiere a las realizaciones generales como a las formas de realización preferidas. Siempre que –tal como se expuso con anterioridad– se elimina exceso de ácido acrílico mediante captura por vía química es válido: la captura por vía química se realiza preferiblemente mediante la reacción del exceso de ácido acrílico con compuestos epoxídicos, en particular compuestos epoxídicos al menos bifuncionales (compárese para ello por ejemplo con la divulgación pertinente del documento DE-A-10.2010.044204 ). En este caso resulta una composición que contiene los compuestos (I) así como los productos de captura resultantes.

30

35

#### Uso de las composiciones

Otro objeto de la invención es el uso de los compuestos (I) para el recubrimiento de las superficies de sustratos sólidos. En este caso no está limitado el tipo de sustrato en sí. Ejemplos de sustratos adecuados son por ejemplo material textil, cuero, metal, plástico, vidrio, madera, papel o cartón.

40 En una forma de realización especialmente preferida, los sustratos son plásticos.

Se denominan plásticos –de acuerdo con el uso del idioma habitual– en el marco de la presente solicitud los cuerpos sólidos orgánicos de polímeros. Normalmente, los plásticos se dividen en tres grandes grupos, concretamente en termoplásticos, duroplásticos y elastómeros. En el lenguaje coloquial, las materias plásticas se denominan también plástico. Habitualmente, los plásticos se fabrican de manera sintética o semisintética a partir de moléculas orgánicas monoméricas o biopolímeros.

Los sustratos adecuados para las masas de recubrimiento de acuerdo con la invención son por ejemplo polímeros termoplásticos, en particular polimetilmetacrilatos, polibutilmetacrilatos, polietilentereftalatos, polibutilentereftalatos, polivinilidencloruros, polivinilcloruros, poliésteres, poliolefinas, copolímeros de acrilonitrilo-etileno-propileno-dieno-estireno (A-EPDM), polieterimididas, polietercetonas, polifenilensulfuros, polifeniléneteres o sus mezclas.

Además han de mencionarse polietileno, polipropileno, poliestireno, polibutadieno, poliéster, poliamida, poliéter, policarbonato, polivinilacetato, poli(acrilonitrilo), poli(acetal), poli(alcohol vinílico), polivinilacetato, resinas fenólicas, resinas de urea, resinas de melamina, resinas alquídicas, resinas epoxídicas o poliuretanos, sus copolímeros de bloques o de injerto y mezclas de los mismos.

Han de mencionarse los siguientes plásticos como plásticos preferiblemente adecuados: acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poli(acrilonitrilo/metilmetacrilato) (AMMA), acrilonitrilo-estireno-éster acrílico (ASA), resinas epoxídicas (EP), poliestireno expandido (EPS), copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), metilmetacrilato/acrilonitrilo/butadieno/estireno (MABS), copolímero de metilacrilato / butadieno /estireno (MBS), resina de melamina-formaldehído (MF), poliamida (PA), nylon (PA6), nylon (PA66), poli(acrilonitrilo) (PAN), 1,2-polibutadieno (PB), polibutilentereftalato (PBT), policarbonato (PC), polietileno (PE), polietileno clorado (PEC), polieteretercetona (PEEK), polieterimida (PEI), polietercetona (PEK), poliariletersulfona (PES), polietilentereftalato (PET), resina de fenol-formaldehído (PF), poliimida (PI), poliisobutileno (PIB), polimetilmetacrilato (PMMA), polioximetileno (POM), polipropileno (PP), polietilensulfuro (PPS), poliestireno (PS), polisulfona (PSU), poliuretano (PUR), polivinilacetato (PVAC), poli(alcohol vinílico) (PVAL), polivinilcloruro (PVC), polivinilidencloruro (PVDC), estireno-acrilonitrilo (SAN), estireno-butadieno (SB), resina de urea-formaldehído (UF), plásticos de resina de poliéster insaturado UP (abreviatura según la norma DIN 7728) y policetonas alifáticas.

Sustratos especialmente preferidos son poliolefinas, como por ejemplo PP (polipropileno), que opcionalmente puede ser isotáctico, sindiotáctico o atáctico y opcionalmente puede no estar orientado o estar orientado mediante estirado uni- o biaxial, SAN (copolímeros de estireno-acrilonitrilo), PC (policarbonatos), PVC (polivinilcloruros), PMMA (polimetilmetacrilatos), PBT (poli(butilentereftalatos), PA (poliamidas), ASA (copolímeros de acrilonitrilo-estireno-éster acrílico) y ABS (copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno), así como sus mezclas físicas (combinados). Se prefiere especialmente PP, SAN, ABS, ASA así como combinados de ABS o ASA con PA o PBT o PC.

Otro objeto de la invención es el uso de masas de recubrimiento que contienen uno o varios compuestos (I) para el recubrimiento de las superficies de sustratos sólidos. En este caso no está limitado el tipo de sustrato en sí. En una forma de realización especialmente preferida, los sustratos son plásticos, para los cuales es válido lo que se ha dicho anteriormente.

La expresión "masas de recubrimiento" comprende cualquier tipo de composiciones que se aplica sobre la superficie de un sustrato que va a recubrirse y a continuación se cura, dado el caso tras el secado previo. En particular, la expresión "masas de recubrimiento" incluye todo los tipos de laca. En este caso –como sabe el experto en la materia–, por "laca" ha de entenderse una masa de recubrimiento que puede ser líquida o también estar en forma de polvo y que se aplica en una capa fina de manera fina sobre un objeto, es decir el sustrato que va a recubrirse, y después se cura. Compárese para ello también con la sección que aparece más abajo sobre el término "recubrir".

Las masas de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden contener, además de los compuestos (I), adicionalmente otros aditivos típicos de laca, por ejemplo antioxidantes, estabilizadores, activadores (aceleradores), cargas, pigmentos, colorantes, agentes antiestáticos, agentes ignífugos, espesantes, agentes tixótrópicos, agentes con actividad superficial, modificadores de viscosidad, plastificantes o agentes quelantes. Además, las masas de recubrimiento de acuerdo con la invención, además de los compuestos (I), también pueden contener otros componentes curables por radiación que no están comprendidos por la fórmula (I).

Como espesantes, además de (co)polímeros (co)polimerizados por radicales se consideran espesantes habituales orgánicos e inorgánicos tales como hidroximetilcelulosa o bentonita.

Como agentes quelantes pueden emplearse por ejemplo ácido etilendiaminacético y sus sales así como  $\beta$ -dicetonas.

Las cargas adecuadas comprenden silicatos, por ejemplo silicatos que pueden obtenerse mediante hidrólisis de tetracloruro de silicio tales como Aerosil® de la empresa Degussa, sílice, talco, silicatos de aluminio, silicatos de magnesio, carbonatos de calcio etc.

Los estabilizadores adecuados comprenden absorbedores UV típicos tales como oxanilida, triazina y benzotriazol (el último puede obtenerse como marcas Tinuvin® de Ciba-Spezialitätenchemie) y benzofenona. Estos pueden emplearse solos o junto con captadores de radicales adecuados, por ejemplo aminas estéricamente impedidas como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-di-terc-butilpiperidina o sus derivados, por ejemplo sebacinato de bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo). Los estabilizadores se emplean habitualmente en cantidades del 0,1 al 5,0 % en peso con respecto a los componentes sólidos incluidos en la preparación.

Los pigmentos pueden estar contenidos igualmente en las masas de recubrimiento. Los pigmentos son según el diccionario CD Römpp Chemie Lexikon - versión 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995 con referencia a la norma DIN 55943 "colorantes multicolor o sin color, inorgánicos u orgánicos prácticamente insolubles en el medio de aplicación" en forma de partículas. Prácticamente insolubles significa en este caso una solubilidad a 25 °C por debajo de 1 g / 1000 g de medio de aplicación, preferiblemente por debajo de 0,5, de manera especialmente preferida por debajo de 0,25, de manera muy especialmente preferible por debajo de 0,1 y en particular por debajo de 0,05 g / 1000 g de medio de aplicación.

Si se utiliza un pigmento hay que tener en cuenta que o bien el curado se lleve a cabo con haz de electrones o que se emplee un fotoiniciador el cual pueda activarse a pesar de la pigmentación mediante la radiación irradiada, por ejemplo al presentar el fotoiniciador una absorbancia significativa en un intervalo de longitud de onda en el cual el pigmento es lo suficientemente permeable para la radiación irradiada. Representa una forma de realización preferida de la presente invención no emplear ningún pigmento y utilizar la masa de recubrimiento en lacas transparentes.

Los ejemplos de pigmentos comprenden cualquier sistema de pigmentos de absorción y/o de efecto, preferiblemente pigmentos de absorción. El número y la selección de los componentes de pigmento no están sometidos en este caso a ningún tipo de limitación. Pueden adaptarse de manera discrecional a los requisitos respectivos, por ejemplo a la impresión de color que se desee.

Por pigmentos de efecto ha de entenderse todos los pigmentos que muestran una estructura en forma de plaquita y otorgan a un revestimiento de superficie efectos de color decorativos especiales. Los pigmentos de efecto son por ejemplo todos los pigmentos que proporcionan un efecto que pueden utilizarse en el lacado industrial y de automóviles habitualmente. Ejemplos de pigmentos de efecto de este tipo son pigmentos metálicos puros; tales como por ejemplo pigmentos de aluminio, hierro o cobre; pigmentos de interferencia, tales como por ejemplo mica recubierta de dióxido de titanio, mica recubierta de óxido de hierro, mica recubierta de óxido mixto (por ejemplo con dióxido de titanio y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o dióxido de titanio y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), aluminio recubierto de óxido de metal, o pigmentos de cristal líquido.

Los pigmentos de absorción cromóforos son por ejemplo pigmentos de absorción habituales orgánicos o inorgánicos que pueden utilizarse en la industria de las lacas. Ejemplos de pigmentos de absorción orgánicos son pigmentos azoicos, pigmentos de ftalocianina, quinacridona y pirrolopirrol. Ejemplos de pigmentos de absorción inorgánicos son pigmentos de óxido de hierro, dióxido de titanio y negro de humo.

Siempre y cuando el curado de las masas de recubrimiento no se realice con haces de electrones sino mediante curado por UV, preferiblemente está contenido al menos un fotoiniciador que puede iniciar la polimerización de dobles enlaces (dobles enlaces  $\text{C}=\text{C}$ ) etilénicamente insaturados. Muy en general pueden utilizarse todos los fotoiniciadores conocidos por el experto en la materia de manera pertinente, tal como están descritos por ejemplo en publicaciones especializadas y monografías pertinentes.

Por ejemplo se consideran:

- óxidos de mono- o biacilfosfina, por ejemplo óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (Lucirin® TPO de BASF SE), etil-2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato (Lucirin® TPO L de BASF SE), óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina (Irgacure® 819 de la empresa Ciba-Spezialitätenchemie),
- benzofenona, hidroxiacetofenona, ácido fenilgloxílico y sus derivados o mezclas de estos fotoiniciadores. Como ejemplos han de mencionarse: benzofenona, acetofenona, acetonaftoquinona, metiletilcetona, valerofenona, hexanofenona,  $\alpha$ -fenilbutirofenona, p-morfolinopropiofenona, dibenzosuberona, 4-morfolinobenzofenona, 4-morfolinodesoxibenzoina, p-diacetilbenceno, 4-aminobenzofenona, 4'-metoxiacetofenona,  $\beta$ -metilantraquinona, terc-butylantraquinona, carbonato de antraquinona, benzaldehído,  $\alpha$ -tetralona, 9-acetilfenantreno, 2-acetilfenantreno, 10-tioxantenona, 3-acetilfenantreno, 3-acetilindol, 9-fluorenona, 1-indanona, 1,3,4-triacetilbenceno, tioxanten-9-ona, xanten-9-ona, 2,4-dimetiltioxantona, 2,4-dietiltioxantona, 2,4-di-isopropiltioxantona, 2,4-diclorotioxantona, benzoina, benzoin-iso-butiléter, cloroxantenona, benzointetrahidropiranioléter, benzoin-metiléter, benzoin-etiléter, benzoin-butiléter, benzoin-iso-propiléter, 7-H-benzoin-metiléter, benz[de]antracén-7-ona, 1-naftaldehído, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4-fenilbenzofenona, 4-clorobenzofenona, cetona de Michler, 1-acetonaftona, 2-acetonaftona, 1-benzoilciclohexan-1-ol, 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, 2,2-dietoxi-2-fenilacetofenona, 1,1-dicloroacetofenona, 1-hidroxiacetofenona, acetofenonadimetilcetal, o-metoxibenzofenona, trifenilfosfina, tri-o-

tolilfosfina, benz[a]antracen-7,12-diona, 2,2-dietoxiacetofenona, bencilcetales, tales como bencildimetilcetal, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, antraquinonas tales como 2-metilantraquinona, 2-etilantraquinona, 2-terc-butilantraquinona, 1-cloroantraquinona, 2-amilantraquinona y 2,3-butanodiona.

También son adecuados fotoiniciadores que amarillean o que amarillean poco de tipo fenilgloxalato.

5 Pueden utilizarse también mezclas de distintos fotoiniciadores. Las mezclas típicas comprenden por ejemplo 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-2-ona y 1-hidroxiclohexil-fenilcetona, óxido de bis(2,6-dimetoxi-benzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona, benzofenona y 1-hidroxi-ciclohexilfenilcetona, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina y 1-hidroxiclohexil-fenilcetona, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona, 2,4,6-trimetilbenzofenona y 4-metilbenzofenona o  
10 2,4,6-trimetilbenzofenona y 4-metilbenzofenona y óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina.

Son fotoiniciadores preferentes:

- óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina
- etil-2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato,
- óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina,
- 15 • benzofenona,
- 1-benzoilciclohexan-1-ol,
- 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona y
- 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona.

20 Las masas de recubrimiento contienen los fotoiniciadores preferiblemente en una cantidad del 0,05 al 10 % en peso, de manera especialmente preferida del 0,1 al 8 % en peso, en particular del 0,2 al 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de los componentes curables presentes en las masas de recubrimiento.

25 El recubrimiento de las superficies de sustratos sólidos con los derivados de tetrahidrofurano (I) que van a utilizarse según la invención se realiza según procedimientos habituales conocidos por el experto en la materia, aplicando el derivado de tetrahidrofurano (I) deseado o una masa de recubrimiento que contiene uno o varios compuestos (I) en el espesor deseado sobre el sustrato y curándose por radiación al menos parcialmente. En este caso se prefiere un curado por radiación completo. Esta operación puede repetirse una o dos veces si se desea. La aplicación sobre el sustrato puede realizarse de manera conocida por ejemplo mediante inyección, emplaste, aplicación con rasqueta, cepillado, aplicación con rodillos, aplicación con cilindros, fundición, laminación, inyección trasera o co-extrusión, preferiblemente mediante inyección y aplicación con cilindros. Como procedimiento de inyección pueden usarse por  
30 ejemplo procedimientos de aire comprimido, sin aire o procedimientos de inyección electrostática.

Tal como sabe el experto, por curado por radiación ha de entenderse la polimerización por radicales de compuestos polimerizables que se induce mediante radiación electromagnética y/o corpuscular. Se prefiere la utilización de luz UV o radiación de electrones (radiación de electrones; de 150 a 300 keV). En particular se prefiere luz UV en el intervalo de longitud de onda de 200 a 500 nm y en particular de 250 a 400 nm.

35 El espesor de recubrimiento se ajusta preferiblemente de manera que el grosor de película seca se sitúa en el intervalo de 30 a 200  $\mu\text{m}$  y preferiblemente en el intervalo de 50-150  $\mu\text{m}$ . Tal como sabe el experto, por grosor de capa seca se entiende el grosor de capa de un recubrimiento seco o curado. El término de secado incluye en este caso que el disolvente existente en una masa de recubrimiento, por ejemplo agua o disolventes orgánicos, se han evaporado. El término del curado incluye en este caso la realización de una reticulación de la masa de recubrimiento. Ha de destacarse expresamente que la expresión del grosor de capa seca en este caso debe entenderse desde el punto de vista meramente de la fenomenología como el grosor de capa que presenta un recubrimiento seco y/o curado.

45 El curado por radiación puede realizarse, si se desea, a temperaturas más altas. Se prefiere en este caso una temperatura por encima del valor  $T_g$  del aglutinante curable por radiación (valor  $T_g$  = temperatura de transición vítrea).

El curado por radiación puede realizarse en atmosfera con contenido en oxígeno o con gas inerte, prefiriéndose este último.

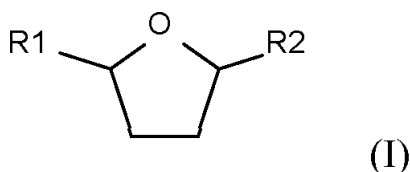
50 Además de un curado por radiación pueden estar implicados también otros mecanismos de curado, por ejemplo curado térmico, por humedad, químico y/o por oxidación. Dado el caso, cuando varias capas del agente de recubrimiento se aplican las unas sobre las otras puede realizarse un secado y/o curado por radiación después de cada operación de recubrimiento.

Como fuentes de radiación para el curado por radiación son adecuadas, por ejemplo lámparas de mercurio de baja presión, lámparas de presión media con lámparas de alta presión así como tubos fluorescentes, lámparas de impulsos, lámparas de halogenuro metálico, láseres, lámparas pulsadas (lámparas de destellos), lámparas de halógeno, dispositivos de destellos de electrones, por lo cual es posible un curado por radiación sin fotoiniciador, o radiadores exciméricos.

Pueden utilizarse también varias fuentes de radiación para el curado por radiación, por ejemplo de dos a cuatro. Estos pueden irradiar en caso deseado también en intervalos de longitud diferentes en cada caso.

La irradiación puede llevarse a cabo, dado el caso, también con exclusión de oxígeno, por ejemplo en atmósfera de gas inerte. Como gases inertes son adecuados preferiblemente nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono o gases de combustión.

Otro objeto de la invención según lo que se ha expuesto con anterioridad es un procedimiento para el recubrimiento de las superficies de sustratos sólidos, aplicando derivados de tetrahidrofurano (I)



en el que el resto R1 tiene el significado  $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CHR}_3-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{CH}_2)-$  y el resto R2 tiene el significado  $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CHR}_4-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_2)-$ , significando los restos R3 y R4 independientemente entre sí hidrógeno o metilo, y con la condición de que la suma de los índices m y n sea un número en el intervalo de 5 a 12, o masas de recubrimiento que contienen uno o varios compuestos (I), sobre la superficie de un sustrato sólido y realizándose a continuación un curado por radiación, en particular mediante luz UV.

Por "recubrimiento", también llamado "*coating*", ha de entenderse en este caso procedimientos que sirven para la aplicación de una capa muy adherente sobre la superficie de una pieza de trabajo, el sustrato. La capa aplicada se denomina recubrimiento. Los procedimientos de recubrimiento habituales se diferencian en el tipo de la aplicación de las masas de recubrimiento en procedimientos químicos, mecánicos, térmicos y termomecánicos. En el marco de la presente invención se prefiere el curado por UV que induce una reticulación química de los compuestos (I) contenidos en las masas de recubrimiento.

## Ejemplos

### Métodos de medición y de prueba

**Viscosidad:** la viscosidad de las sustancias como tales se midió con un viscosímetro Brookfield a 25 °C, gradiente de velocidad de 1000 s<sup>-1</sup>, según la norma DIN EN ISO 3219/A.3. **Amortiguación de péndulo (PD):** La amortiguación de péndulo (a menudo denominada también dureza pendular) de recubrimientos, que resultaron cuando las sustancias a probar fueron aplicadas sobre las superficies de sustratos sólidos y curadas mediante curado por UV, la denominada dureza pendular según König, se midió según la norma DIN 53157. En este método, la amortiguación de péndulo se indica en segundos.

**Embutición de Erichsen (Ew):** La embutición de Erichsen es una medida de la elasticidad de recubrimientos. La embutición de Erichsen de recubrimientos que resultaron cuando las sustancias a probar fueron aplicadas sobre las superficies de sustratos sólidos y curadas mediante curado por UV, se midió según la norma DIN ISO 1520. La embutición de Erichsen se indica en [mm].

**Adherencia (valor de corte reticular = valor G):** la adherencia a los plásticos se determinó según el método de corte reticular según la norma DIN EN ISO 2409, situándose los valores G según el sistema de calificaciones escolares en el intervalo de 0 a 5. En este caso 0 representa el mejor valor de la escala y 5 el peor. Como plástico a recubrir se utilizó Stamyplan.

**Índice de color de yodo:** la medición del índice de color de yodo se realizó con el aparato Lange Lico 400 según la norma DIN 6162.

### Sustancias utilizadas

**TBABr:** bromuro de tetrabutilamonio (n.º CAS 1643-19-2)

**Glicidil éter:** pentaeritritol-di/tri-glicidil éter (n.º CAS 30973-88-7), "Ipxox CL 16" (empresa Ipxox)

**THF-diol:** 2,5-dimetiloltetrahidrofurano; medición técnica con una relación molar cis/trans de 90: 10.

5 **THF-diol-5,3PO:** productos de reacción de 7,5 mol de THF-diol con 39,7 mol de óxido de propileno. La preparación se realizó como se indica a continuación: 995,0 g de THF-diol y 10,0 g de KOH sólido se dispusieron a 25 °C en un reactor de 5 l. A continuación, este se inertizó con nitrógeno. El reactor se calentó a 120 °C y se dosificaron 2300 g de óxido de propileno. Después de un tiempo de reacción de 4 h se sometió a vacío durante 30 minutos con vacío total a 50 °C y a continuación se enfrió a 25 °C. El tratamiento se realizó mediante neutralización con materiales de intercambio iónico (Ambosol) y agua, destilación al vacío y filtración. El producto obtenido era un líquido claro. Se obtuvieron 3313,4 g de producto. El poliéter obtenido presentaba los siguientes valores característicos:

10 número de OH: 260 mg de KOH/g  
viscosidad (25 °C): 152 mPas

15 **THF-diol-7EO:** productos de reacción de 7,5 mol de THF-diol con 52,3 mol de óxido de etileno. 990,0 g de THF-diol y 9,9 g de KOH sólido se dispusieron a 25 °C en un reactor de 5 l. A continuación, este se inertizó con nitrógeno. El reactor se calentó a 120 °C y se dosificaron 2300 g de óxido de etileno. Después de un tiempo de reacción de 4 h se sometió a vacío durante 30 minutos con vacío total a 50 °C y a continuación se enfrió a 25 °C. El tratamiento se realizó mediante neutralización con materiales de intercambio iónico (Ambosol) y agua, destilación al vacío y filtración. El producto obtenido era un líquido claro. Se obtuvieron 3240,3 g de producto.

El poliéter obtenido presentaba los siguientes valores característicos:

20 número de OH: 272 mg de KOH/g  
viscosidad (25 °C): 314 mPas

## Ejemplos

### Ejemplo 1 (ejemplo de referencia) Preparación de THF-diol-diacrilato

25 Se combinaron 115,35 g (1,75 mol de OH) de THF-diol con un número de OH de 424 mg de KOH/g, 143,66 g de ácido acrílico, 86,33 g de ciclohexano y 10,4 g de ácido metanosulfónico al 70% ac. en presencia de una mezcla de estabilizadores a partir de 0,26 g de Kerobit, 0,78 g de metilhidroquinona, 0,27 g de ácido hipofosforoso (50 % ac.) y 7,8 mg de fenotiazina, estando disuelta la mezcla de estabilizadores en 1,0 g de ácido acrílico, y los componentes se esterificaron a 90-95 °C. Después de 5 horas se alcanzó una conversión de 90 %. A continuación se eliminó al vacío el ciclohexano y el exceso de ácido acrílico hasta un índice de acidez (SZ) de 49 mg de KOH/g de sustancia.

30 viscosidad: 27 mPas  
índice de color de yodo: 42

### Ejemplo 2

#### THF-diol-7EO-diacrilato

35 Se combinaron en un matraz de tres bocas de 500 ml 158,86 g (0,72 mol de OH) de THF-7EO, 59,41 g de ácido acrílico, 86,33 g de metilciclohexano y 6,5 g de ácido sulfúrico conc. en presencia de una mezcla de estabilizadores a partir de 1,0 g de Kerobit, 4,36 g de metilhidroquinona y 4,36 g de ácido hipofosforoso (50 % ac.) y los componentes se esterificaron a 101-105 °C. En 6,5 horas se alcanzó una conversión del 78 %. A continuación se eliminaron al vacío el metilciclohexano y el exceso de ácido acrílico hasta un índice de acidez (SZ) de 53 mg de KOH/g de sustancia. Después se realizó una reacción del ácido acrílico restante en 200 g de éster en bruto con 31,7 g de Ipxox CL 16 con catálisis de TBABr (4 g) a 107-108 °C hasta que se alcanzó un índice de acidez (SZ) de 4,0 y filtración posterior del producto mediante un filtro Seitz K300. El producto, una mezcla de THF-diol-7EO-diacrilato y los productos de captura (= productos de la reacción del exceso de ácido acrílico con Ipxox CL 16), se caracterizó de la siguiente manera:

40 viscosidad: 340 mPas  
índice de color de yodo 0,9

### 45 Ejemplo 3

#### Preparación de THF-diol-5,3 PO-diacrilato



- Se combinaron en un matraz de tres bocas de 2000 ml 884,76 g (4,0 mol de OH) de THF-diol-5,3 PO, 315,23 g de ácido acrílico, 400 g de metilciclohexano y 8,1 g de ácido metanosulfónico (70 % ac.) en presencia de una mezcla de estabilizadores a partir de 6,0 g de Kerobit, 24,0 g de metilhidroquinona y 24,0 g de ácido hipofosforoso (50 % ac.) y los componentes se esterificaron a 101-105 °C. En 8 horas se alcanzó una conversión del 79 %. A continuación se
- 5 eliminaron al vacío el metilciclohexano y el exceso de ácido acrílico hasta un índice de acidez (SZ) de 46 mg KOH/g de sustancia. Después se realizó una reacción del ácido acrílico restante con 155,3 g de Ipox CL 16 con catálisis de TBABr (25,71 g) a 107-108 °C hasta que se alcanzó un SZ de 3,9 y filtración posterior del producto mediante un filtro Seitz K300. El producto, una mezcla de THF-diol-7PO-diacrilato y los productos de captura (= productos de la reacción del exceso de ácido acrílico con Ipox CL 16), se caracterizó de la siguiente manera:
- 10 viscosidad: 460 mPas  
índice de color de yodo: 0,4

#### Ejemplo 4

##### Preparación de THF-diol-5,3PO-diacrilato

- 15 En un matraz de tres bocas de 2000 ml se combinaron 879,51 g (4,0 mol de OH) de THF-diol-5,3 PO, 320,49 g de ácido acrílico, 228 g de ciclohexano y 75,30 g de ácido p-toluenosulfónico (65 % ac.) en presencia de una mezcla de estabilizadores a partir de 0,86 g de una solución acuosa al 31,5 % en peso de  $\text{CuCl}_2$ , 0,24 g de metilhidroquinona y 3 g de  $\text{H}_3\text{PO}_2$  y los componentes se esterificaron a 99 °C. En 8 horas se alcanzó una conversión del 79 %. El tratamiento se realiza mediante extracción acuosa del exceso de ácido acrílico, eliminación del disolvente a presión reducida y filtración posterior del producto mediante un filtro Seitz K300. El producto se caracterizó de la siguiente
- 20 manera:
- viscosidad: 70 mPas  
índice de color de yodo: 5,2

##### Ejemplos de aplicación

- 25 En los siguientes ejemplos de aplicación, para el curado de las masas de recubrimiento se utilizó una instalación IST-UV (tipo de instalación: M-40-2x1-R-TR-SLC-SO-Inert; lámpara 1: lámpara IST-UV M400 U2HC; lámpara 2: lámpara IST-UV M400 U2H)

#### Ejemplo de aplicación 1

(Ejemplo de referencia)

##### Determinación de las propiedades de película del producto según el ejemplo 1

- 30 Al producto según el ejemplo 1 se añadió el 5 % en peso, con respecto a este producto, del fotoiniciador Irgacure 500. La masa de recubrimiento preparada de esta manera se aplicó con una rasqueta de caja sobre Stamylan, ascendiendo el ancho de hendidura de la rasqueta a 200  $\mu\text{m}$  (con ello está implícito que el grosor de película húmeda del recubrimiento aplicado ascendía a 200  $\mu\text{m}$ ). El curado se realizó en atmósfera de nitrógeno con un aporte de energía de 1900  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . A continuación se realizó la determinación de amortiguación de péndulo (PD),
- 35 embutición de Erichsen (Ew) y valor de corte reticular. En este caso se obtuvieron los siguientes resultados:
- PD = 113 s  
Ew = 1,6 mm  
valor de corte reticular = 0

#### Ejemplo de aplicación 2

- 40 Determinación de las propiedades de película del producto según el ejemplo 2

- Al producto según el ejemplo 2 se añadió el 5 % en peso, con respecto a este producto, del fotoiniciador Irgacure 500. La masa de recubrimiento preparada de esta manera se aplicó con una rasqueta de caja sobre Stamylan, ascendiendo el ancho de hendidura de la rasqueta a 200  $\mu\text{m}$  (con ello está implícito que el grosor de película húmeda del recubrimiento aplicado ascendía a 200  $\mu\text{m}$ ). El curado se realizó en atmósfera de nitrógeno con un
- 45 aporte de energía de 1900  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . A continuación se realizó la determinación de amortiguación de péndulo (PD), embutición de Erichsen (Ew) y valor de corte reticular. En este caso se obtuvieron los siguientes resultados:

PD = 88 s

Ew = 4,1 mm  
valor de corte reticular = 1

Ejemplo de aplicación 3

Determinación de las propiedades de película del producto según el ejemplo 3

- 5 Al producto según el ejemplo 3 se añadió el 5 % en peso, con respecto a este producto, del fotoiniciador Irgacure 500. La masa de recubrimiento preparada de esta manera se aplicó con una rasqueta de caja sobre Stamydan, ascendiendo el ancho de hendidura de la rasqueta a 100  $\mu\text{m}$  (con ello está implícito que el grosor de película húmeda del recubrimiento aplicado ascendía a 100  $\mu\text{m}$ ). El curado se realizó en atmósfera de nitrógeno con un aporte de energía de 1900  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . A continuación se realizó la determinación de amortiguación de péndulo (PD), embutición de Erichsen (Ew) y valor de corte reticular. En este caso se obtuvieron los siguientes resultados:

10

PD = 123 s  
Ew = 3,3 mm  
valor de corte reticular = 1

Ejemplo de aplicación 4

- 15 Determinación de las propiedades de película del producto según el ejemplo 4

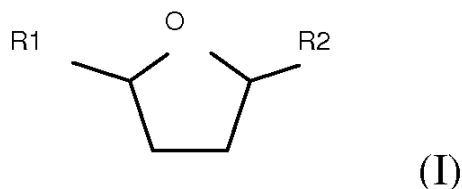
Al producto según el ejemplo 4 se añadió el 5 % en peso, con respecto a este producto, del fotoiniciador Irgacure 500. La masa de recubrimiento preparada de esta manera se aplicó con una rasqueta de caja sobre Stamydan, ascendiendo el ancho de hendidura de la rasqueta a 100  $\mu\text{m}$  (con ello está implícito que el grosor de película húmeda del recubrimiento aplicado ascendía a 100  $\mu\text{m}$ ). El curado se realizó en atmósfera de nitrógeno con un aporte de energía de 1900  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . Adición del 5 % de Irgacure 500 como fotoiniciador; aplicación con rasqueta de caja sobre Stamydan; ancho de hendidura de rasqueta 100  $\mu\text{m}$  (con ello está implícito que el grosor de película húmeda del recubrimiento aplicado asciende a 100  $\mu\text{m}$ ); dureza en atmósfera de nitrógeno con un aporte de energía de 1900  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . A continuación se realizó la determinación de amortiguación de péndulo (PD), embutición de Erichsen (Ew) y valor de corte reticular. En este caso se obtuvieron los siguientes resultados:

20

- 25 PD = 141 s  
Ew = 3,1 mm  
Valor de corte reticular = 0

## REIVINDICACIONES

1. Derivados de tetrahidrofurano de la fórmula (I)



- 5 en la que el resto R1 tiene el significado  $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CHR}_3-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{CH}_2)-$  y el resto R2 tiene el significado  $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CHR}_4-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_2)-$ , significando los restos R3 y R4 independientemente entre sí hidrógeno o metilo y con la condición de que la suma de los índices m y n sea un número en el intervalo de 5 a 12.
2. Masas de recubrimiento que contienen uno o varios derivados de tetrahidrofurano de la fórmula (I) según la reivindicación 1.
- 10 3. Uso de derivados de tetrahidrofurano de la fórmula (I) según la reivindicación 1 para el recubrimiento de las superficies de sustratos sólidos.
4. Uso según la reivindicación 3, siendo los sustratos sólidos plásticos.
5. Uso de masas de recubrimiento que contienen uno o varios derivados de tetrahidrofurano de la fórmula (I) según la reivindicación 1 para el recubrimiento de las superficies de sustratos sólidos.
6. Uso según la reivindicación 5, siendo los sustratos sólidos plásticos.
- 15 7. Procedimiento para el recubrimiento de las superficies de sustratos sólidos, aplicándose derivados de tetrahidrofurano (I) según la reivindicación 1 o masas de recubrimiento que contienen uno o varios compuestos (I) según la reivindicación 1 sobre la superficie de un sustrato sólido y realizándose a continuación un curado por radiación.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, siendo los sustratos sólidos plásticos.
- 20 9. Procedimiento según la reivindicación 7, siendo el curado por radiación un curado con luz UV de la longitud de onda en el intervalo de 200 a 500 nm.
10. Procedimiento según la reivindicación 7, siendo los sustratos sólidos plásticos y el curado por radiación un curado con luz UV de la longitud de onda en el intervalo de 250 a 400 nm.