



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 324 389**

51 Int. Cl.:  
**C09D 4/00** (2006.01)  
**C08F 230/04** (2006.01)  
**C09D 4/06** (2006.01)  
**C08F 290/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00931277 .8**  
96 Fecha de presentación : **31.05.2000**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1189994**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.03.2002**

54 Título: **Compuestos que contienen metales, solubles en aceite, reticulables por radiación; y composiciones.**

30 Prioridad: **02.06.1999 US 324540**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.08.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.08.2009**

73 Titular/es: **SARTOMER COMPANY, Inc.**  
**Oaklands Corporate Center**  
**502 Thomas Jones Way**  
**Exton, Pennsylvania 19431, US**

72 Inventor/es: **Ceska, Gary, W.;**  
**Hazell, Thomas, W.;**  
**Horgan, James, P. y**  
**Schaeffer, William, R.**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 324 389 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).

# ES 2 324 389 T3

## DESCRIPCIÓN

Compuestos que contienen metales, solubles en aceite, reticulables por radiación; y composiciones.

5 Esta invención se refiere a recubrimientos, adhesivos, tintas y artículos moldeados que pueden reticularse (curarse) por radiación. La invención se refiere también a artículos moldeados claros y transparentes que pueden utilizarse como lentes, resinas de estratificar (laminar) y a nuevos sulfatos metálicos insaturados.

10 Es bien conocido el uso de (met)acrilatos metálicos, tales como las sales de cinc, calcio y magnesio de los ácidos acrílico o metacrílico como monómeros reticulantes que pueden emplearse con elastómeros para mejorar la adhesión a los sustratos. Proudfit, patente US-5,314,187, ha descrito por ejemplo, que el acrilato de cinc, diacrilato de cinc y metacrilato de cinc son agentes reticulantes especialmente adecuados para elastómeros del tipo EPDM, 1,4-butadieno, isopreno, cloropreno y similares. Ahmad y col., patente US-5,506,308, describen el uso de sales metálicas de ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo el diacrilato de cinc, en composiciones de elastómeros reticulables, en las que el elastómero puede ser un caucho nitrilo, EPDM, EVA y similares. Otras patentes anteriores que describen al acrilato de cinc, diacrilato de cinc, metacrilato de cinc, diacrilato cálcico y dimetacrilato cálcico como agentes reticulantes de elastómeros incluyen a las patentes US-5,731,371; 5,721,304; 5,656,703; 5,208,294; 5,126,501; 4,918,144; 4,770,422; 4,720,526; 4,715,607; 4,716,409; 4,529,770; 4,500,466; 4,495,326; 4,165,877; 4,065,537; y 4,264,075.

20 Un inconveniente de estas sales metálicas de ácidos carboxílicos es su escasa solubilidad en aceite. Por ejemplo, son relativamente insolubles en monómeros y oligómeros orgánicos.

25 Las sales etilenglicol-metacrilato-ftalato de cinc y calcio solubles (EMD) obtenidas en solución acuosa y después copolimerizadas con metacrilatos de metilo (MMA), estireno (ST) y metacrilato de hidroxietilo (HEMA) se han descrito en Matsuda y col., Obtención y copolimerización de sales metálicas divalentes de etilenglicol-metacrilato-ftalato, J. App. Poli. Sci. 17, 1941-1952, 1973, como reticulantes iónicos. Los polímeros reticulados resultantes presentan propiedades físicas mejoradas.

30 En la patente US-3,847,846, asignada a Kansai Paint Co., Ltd., se describen resinas eléctricamente conductoras fabricadas a partir de sales metálicas de ciertos sulfonatos, fosfatos o diésteres de ácido fosfórico, con un epóxido, un disolvente opcional, un iniciador de polimerización y/o fotosensibilizador, y que son útiles para cintas magnéticas y similares.

35 Matsuda y col., patente US-3,899,382, describen sales metálicas polivalentes de compuestos tales como el dietilenglicol-metacrilato-ftalato, mezcladas con un peróxido orgánico.

40 Matsuda y col., Resinas reticuladas que contienen metales, basadas en sales metálicas divalentes del etilenglicol-metacrilato-maleato, Poly. Eng. and Sci. 18, n° 8, 628-633, junio de 1978, describen la solubilidad de dichas sales en estireno, MMA y EA, y la copolimerización con dichos monómeros de vinilo para producir polímeros que tienen una elevada temperatura de distorsión por calor, resistencia a la tracción, resistencia a la compresión, resistencia al impacto y dureza Rockwell así como resistencia al ataque químico.

45 En el documento japonés Kokai 295285 de 7 de mayo de 1991 se describe el uso de sales de magnesio, aluminio o calcio de compuestos fosfato insaturados como aditivos para recubrimientos para mejorar la adhesión sobre metales.

50 Okamoto y col., Efectos de las sales metálicas divalentes de los mono(metacrililoiloxil-propil)-ésteres de ácidos divalentes en las propiedades adhesivas, Int. J. Adhesion and Adhesives 9, n° 1, enero de 1989, describen adhesivos reticulados con peróxido, fabricados por copolimerización de tales monómeros con metacrilato de hidroxipropilo (HPM).

55 En el documento EP 0 648 822 se describe una composición reticulable por radiación para aplicaciones de recubrimiento, que contiene una sal metálica de un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado y un monómero copolimerizable provisto de insaturación etilénica.

El tipo de recubrimientos, adhesivos y tintas reticulables por radiación es diferente del tipo de polímeros reticulables con peróxidos.

60 En el ámbito de la reticulación por radiación, la técnica actual emplea únicamente sales metálicas insolubles en aceite como promotores de adhesión. Nadie ha propuesto anteriormente sales metálicas de ácidos carboxílicos solubles en aceite para la técnica de la reticulación por radiación.

65 Es, pues, objeto de la presente invención proporcionar adhesivos, recubrimientos y tintas, artículos moldeados transparentes, que sean útiles para lentes y resinas termoendurecibles para estratificar (laminar), mejorados y reticulables por radiación.

## ES 2 324 389 T3

Estos objetos y otros que resultarán manifiestos por la descripción que sigue se proporcionan con esta invención que, en un aspecto, incluye una composición idónea para un recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulables por radiación, que contiene (A) por lo menos un compuesto insaturado polimerizable de la fórmula



en la que

M es uno o más átomos metálicos de valencia n, en los que  $n = y.w$ , y en la que M es opcionalmente más de un átomo metálico, con la condición de que la valencia total equivalente del metal sea  $n = w.y$ ;

n es un número entero 1-6;

R es un resto de un compuesto que tiene grupos anhídrido y/o ácido carboxílico con una funcionalidad equivalente carboxi inicial definida por la ecuación  $f = x + y + z$ , en la que f es un número entero de 2 a 30;

R<sub>1</sub> es un resto de un compuesto etilénicamente insaturado que contiene hidroxilo;

R<sub>2</sub> es H o un resto de un compuesto etilénicamente insaturado que contiene hidroxilo, diferente de R<sub>1</sub>;

w es el número de restos que tienen un grupo R requerido para la valencia del metal n;

x es un número entero entre 1 y f-1;

y es un número entero 1 ó 2 (el número de carboxilatos intramoleculares unidos a M);

z es un número entero de 0 a f-2; y

(B) por lo menos un monómero u oligómero copolimerizable, provisto de insaturación etilénica.

En otro aspecto, la invención se refiere a un polímero, en especial en forma de recubrimiento, adhesivo, tinta o artículo moldeado, fabricado por reticulación de una composición de este tipo en presencia de un iniciador de radicales libres y/o por radiación.

En otro aspecto, la invención se refiere a una solución del compuesto (A) en un monómero u oligómero insaturado copolimerizable (B), solo o en un disolvente inerte. Estas soluciones pueden prepararse generando el compuesto (A) en presencia del monómero u oligómero insaturado copolimerizable (B) y opcionalmente en presencia de un disolvente inerte.

Otro aspecto adicional de la invención es un artículo moldeado polimerizado a partir de tal composición, este artículo tiene un índice de refracción útil para lentes.

Otro aspecto adicional es un proceso para obtener un compuesto (A) insaturado, polimerizable, de la fórmula (I), que consiste en hacer reaccionar un compuesto hidroxilo con un poliácido o con un compuesto anhídrido para formar un compuesto funcional ácido y hacer reaccionar el compuesto funcional ácido con un compuesto metálico.

En otro aspecto, la invención se refiere a un copolímero termoendurecible formado a partir de una mezcla de monómeros que contiene (A) un compuesto de la fórmula (I) y (B) un compuesto (met)acrilato o alílico polifuncional.

Otro aspecto es una composición idónea para resinas de estratificar (laminar) que tiene una temperatura elevada de distorsión térmica, que contienen un monómero etilénicamente insaturado, un iniciador de radicales libres y un monómero de la fórmula (I) para la reticulación.

Las sales metálicas de la fórmula (I), solubles en aceite, útiles para composiciones reticulables por radiación de la invención pueden fabricarse por cualquier proceso apropiado. Un proceso preferido consiste en hacer reaccionar un compuesto hidroxilo con un compuesto ácido policarboxílico o con un anhídrido, para formar un compuesto funcional ácido y hacer reaccionar este compuesto funcional ácido con un compuesto metálico. Los compuestos de la fórmula (I) se obtienen a partir de ácidos policarboxílicos o de anhídridos.

Los compuestos hidroxilo empleados para la fabricación pueden ser compuestos saturados o insaturados. Los compuestos hidroxilo saturados pueden utilizarse para obtener los compuestos de la fórmula (I) si el compuesto poliácido y/o anhídrido está provisto de una insaturación etilénica, que puede emplearse en el compuesto resultante para la polimerización, en especial con otros compuestos polimerizables, provistos de insaturaciones etilénicas.

## ES 2 324 389 T3

En el caso de los compuestos hidroxí que contienen un grupo etilénicamente insaturado, la insaturación puede proceder de un grupo (met)acrílico, alilo, propenilo y/o vinilo. Tal como se emplea aquí, el término “(met)acrílico” indica metacrílico, acrílico y mezclas de los mismos.

5 Algunos ejemplos de estos compuestos hidroxí idóneos incluyen al (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, (met)acrilatos de (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-glicidilo, (met)acrilatos de arilglicidilo, (met)acrilatos de alilglicidilo, mono- y di-(met)acrilato de trimetilolpropano, mono-, di- y tri-(met)acrilato de pentaeritrita, mono-, di- y tri-, tetra- y penta-(met)acrilato de dipentaeritrita, mono- y di-(met)acrilato de glicerina, mono (met)acrilato de neopentilglicol, mono(met)acrilato de hexanodiol, mono- y di-(met)acrilato de isocianurato de tris(2-  
10 hidroxietilo), versiones etoxiladas o propoxiladas de todos los anteriores, mono(met)acrilato de polietilenglicol, mono (met)acrilato de polipropilenglicol, mono(met)acrilato de polietileno/propilenglicol, mono(met)acrilato de polibutilenglicol, mono(met)acrilato de politetrametilenglicol, mono(met)acrilato de hidroxí-policaprolactona y similares. Los restos de estos compuestos se representan mediante R<sub>1</sub> en la fórmula (I).

15 Los ejemplos de compuestos hidroxí-alilo incluyen al alcohol alílico, alcohol alílico propoxilado o etoxilado, alcohol cinamílico, alcohol crotilico, 3-buten-1-ol, 3-buten-2-ol, linalol, 2-ciclohexen-1-ol, 2-ciclopenten-1-ol, 2-buten-1,4-diol, éteres mono- y di-alílicos de la glicerina, éteres mono- y di-alílicos del trimetilolpropano y similares.

20 Son también apropiados los compuestos hidroxí-propargilo, por ejemplo el alcohol propargílico, el alcohol propargílico propoxilado o etoxilado, 2-butin-1-ol, 3-butin-1-ol, 3-butin-2-ol y similares.

25 Pueden utilizarse también otros compuestos hidroxí, por ejemplo compuestos de hidroxí-vinilo, por ejemplo, el éter vinílico del etilenglicol, el éter vinílico del propilenglicol, el éter vinílico del 1,4-butanodiol, el éter vinílico del 1,3-butanodiol, el éter vinílico del 1,6-hexanodiol, el éter vinílico del 2-metil-1,3-propano-diol, el éter vinílico del di (etilenglicol), el éter vinílico del di(propilenglicol) y similares.

30 En el caso de los compuestos de la fórmula (I), los poliácidos o los anhídridos pueden hacerse reaccionar con compuestos hidroxí que tengan dos o más grupos ácido carboxílico, o por lo menos un grupo anhídrido, o una combinación de los mismos, por ejemplo un grupo anhídrido y un grupo carboxilo. El compuesto hidroxí reacciona con este compuesto para formar un compuesto funcional carboxilo que es apropiado para la reacción con un compuesto metálico para formar una sal polimerizable, soluble en aceite. La funcionalidad carboxilo equivalente de los poliácidos carboxílicos y anhídridos se sitúa entre 2 y 30. Se sitúa con preferencia entre 2 y 6.

35 En lo que respecta a los compuestos de la fórmula (I), algunos compuestos idóneos que contienen grupos anhídrido y/o carboxilo que reaccionan con los compuestos hidroxí incluyen al anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, anhídrido tetrabromoftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido itacónico, ácido itacónico, ácido ftálico, anhídrido trimelítico (que contiene un grupo anhídrido y un grupo carboxilo), anhídrido piromelítico, anhídrido 5-norborneno-endo-2,3-dicarboxílico, anhídrido naftalénico, dianhídrido del ácido naftaleno-tetracarboxílico, anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido cloréndico, ácido maleico, ácido succínico, ácido  
40 fumárico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico, ácidos grasos dímeros, polímeros de estireno/anhídrido maleico y polímeros y copolímeros del ácido (met)acrílico.

45 Los compuestos metálicos idóneos son aquellos que pueden proporcionar uno o más iones metálicos (M) cuando reaccionan con los semiésteres fabricados del modo antes descrito. Los metales idóneos incluyen al litio, sodio, potasio, cesio, magnesio, calcio, estroncio, bario, titanio, circonio, vanadio, cromo, molibdeno, tungsteno, manganeso, hierro, cobalto, níquel, paladio, cobre, cinc, cadmio, mercurio, boro, aluminio, galio, indio, silicio, germanio, estaño, plomo, antimonio, bismuto y similares. El compuesto metálico puede ser, por ejemplo, un óxido, haluro, alcóxido, hidróxido, nitrato, sulfato, carboxilato o carbonato. El compuesto metálico más preferido es el óxido de cinc, porque reacciona con gran facilidad y se puede obtener fácilmente.

50 El compuesto de la fórmula (I) puede obtenerse en un disolvente inerte, en condiciones de reacción muy simples. Por ejemplo, no hace falta catalizador. El agua que se genera durante la obtención puede eliminarse por destilación azeotrópica.

55 Los disolventes inertes idóneos incluyen al acetato de etilo, tolueno, benceno, xilenos, hexano, heptano y similares.

Después de la obtención, los compuestos insaturados polimerizables se disuelven en un compuesto aromático, que, con preferencia, también es insaturado y es con preferencia copolimerizable con el compuesto de la fórmula (I). Algunos compuestos de este tipo ya se conocen en la técnica como diluyentes reactivos.

60 Los diluyentes reactivos pueden ser monómeros u oligómeros. Los diluyentes reactivos incluyen al (met)acrílico monómero, (met)acrílico oligómero, vinilo monómero, vinilo oligómero; alilo monómero, alilo oligómero, propenilo monómero, propenilo oligómero, éter de glicidilo, éster de glicidilo y similares.

65 Los monómeros y oligómeros (met)acrílicos idóneos incluyen a los ésteres (met)acrilato de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, ésteres (met)acrilato de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> etoxilados o propoxilados, ésteres di(met)acrilato de dioles C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, ésteres di(met)acrilato de dioles C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> etoxilados o propoxilados, di(met)acrilatos de polietilenglicol, di(met)acrilatos de polipropilenglicol, di(met)acrilatos de polietileno/propilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato

## ES 2 324 389 T3

de trimetilolpropano etoxilado o propoxilado, tetra(met)acrilato de pentaeritrita, tetra(met)acrilato de pentaeritrita etoxilado o propoxilado, di(met)acrilato de bisfenol-A etoxilado o propoxilado, glicerolato-di(met)acrilato de bisfenol-A, (met)acrilatos de (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-glicidilo, (met)acrilatos de arilglicidilo, (met)acrilato de glicidilo y similares.

5 Los monómeros y oligómeros vinílicos idóneos incluyen al estireno,  $\alpha$ -metilestireno, vinil-tolueno, bromoestirenos, tert-butilestireno, N-vinil-pirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilformamida, acetato de vinilo, propionato de vinilo, pivalato de vinilo, estearato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, metil-vinil-cetona, etil-vinil-cetona, éteres de vinilo de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, 2,3-dihidrofurano, (met)acrilato de vinilo, éter de alil-vinilo y éter de divinilo de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, por ejemplo.

10 Los monómeros y oligómeros propargílicos idóneos incluyen al éter de dipropargilo, éteres de propargilo de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, (met)acrilato de propargilo y similares.

15 Después de que el diluyente reactivo se haya combinado con el compuesto de la fórmula (I), la solución resultante puede almacenarse sin reaccionar, si se desea, y utilizarse después para fabricar los recubrimientos, adhesivos y tintas por técnicas convencionales de reticulación por radiación, por ejemplo, por exposición a la luz ultravioleta (UV) o a la radicación de rayos electrónicos (EB) o a microondas.

20 Cuando la fuente de radiación es de tipo UV, la composición deberá incluir además un fotoiniciador. Tal fotoiniciador no es necesario cuando la fuente de radiación es de tipo EB. Los fotoiniciadores idóneos para composiciones reticulables por radiación que contienen un compuesto de la fórmula (I) y un comonómero u oligómero etilénicamente insaturado son aquellos que promueven la polimerización por radicales libres, en general de tipo unimolecular o bimolecular. Los ejemplos del tipo unimolecular incluyen al éter de isobutil-benzofina, bencil-dimetoxi-cetona, hidroxiaceto-fenona, óxido de acilfosfina y amino-alquilfenonas. Los ejemplos del tipo bimolecular incluyen a la benzofenona, derivados de benzofenona y combinaciones de los mismos con una fuente dadora de hidrógeno.

25 Para ciertas aplicaciones no es necesario o deseable mezclar el compuesto de la fórmula (I) con diluyentes reactivos. Para otras aplicaciones puede incluirse un disolvente inerte en las composiciones. En algunos casos, el compuesto de la fórmula (I) puede obtenerse en disolvente inerte y/o en presencia de un monómero copolimerizable etilénicamente insaturado.

30 La polimerización por reticulación híbrida de composiciones que contienen sales metálicas de la fórmula (I), polimerizables, solubles en aceite, un diluyente reactivo etilénicamente insaturado y epoxi resinas o isocianatos, puede realizarse empleando un sistema de inicio de polimerización por reticulación dual. En los sistemas de reticulación dual o híbrida, la polimerización por radicales libres de la sal metálica polimerizable con diluyente reactivo tiene lugar de modo simultáneo, pero independiente de un segundo tipo de polimerización, por ejemplo, una polimerización epoxi iniciada con cationes. Los expertos ya conocen estas reacciones adicionales de polimerización apropiadas.

35 En la invención pueden utilizarse también fotoiniciadores catiónicos. Estos fotoiniciadores catiónicos incluyen a las sales de diaril-amonio y de triaril-sulfonio. Los ejemplos de fotoiniciadores catiónicos incluyen al hexafluorantimonato de diariliodonio, hexafluorantimonato de triarilsulfonio, hexafluorofosfato de triarilsulfonio, hexafluorofosfato de ciclopentadieno y similares.

40 Las formulaciones de la técnica anterior que emplean agentes reticulantes de tipo sales metálicas insolubles en aceite, por ejemplo el diacrilato de cinc y dimetacrilato de cinc, pueden modificarse y mejorarse según esta invención sustituyendo los agentes insolubles en aceite por un compuesto de la fórmula (I), de ello resultan mejoras considerables y sorprendentes en las propiedades para muchas aplicaciones. Las sales metálicas solubles en aceite pueden utilizarse en combinación con sales metálicas insolubles convencionales, por ejemplo el diacrilato de cinc.

45 El uso de las sales insolubles en recubrimientos o adhesivos produce una reducción del brillo, mientras que los compuestos de la invención no reducen el brillo, por lo tanto, estas combinaciones pueden utilizarse para conseguir un brillo controlado. El uso de compuestos de sales metálicas solubles en aceite produce una mejor adhesión de los adhesivos o recubrimientos a los sustratos, una mejor resistencia a la abrasión, resistencia al calor, transparencia, resistencia a la tracción, módulo de elasticidad, adhesión entre fases y resistencia mecánica. Entre las aplicaciones, en las que son útiles los recubrimientos y adhesivos, pueden mencionarse los recubrimientos, recubrimientos de pavimentación, recubrimientos de redes de tuberías, tintas que tienen mejor resistencia al calor, resinas fotosensibles (photoresists), recubrimiento de metales con buenas propiedades antimicrobianas, recubrimientos (pinturas) marinos, pinturas en polvo y similares. En el caso de las pinturas en polvo, la composición es sólida a temperatura ambiente.

50 En el caso de los artículos moldeados polimerizados a partir de soluciones de la invención, pueden obtenerse productos muy transparentes, cuyo índice de refracción y transparencia son sustancialmente iguales que los del vidrio, siendo los artículos moldeados útiles para muchas aplicaciones, por ejemplo para lentes. En el caso de las lentes, el índice de refracción preferido se sitúa entre 1,50 y 1,60. El monómero copolimerizable preferido es el carbonato de dialilglicol.

60 Los artículos moldeados claros y transparentes pueden ser copolímeros termoendurecibles de una sal metálica de la fórmula (I), un monómero u oligómero (B), y pueden incluir además otros monómeros, por ejemplo, (met)acrilatos monofuncionales, estireno, éteres de vinilo, epoxis y éteres de propenilo.

## ES 2 324 389 T3

La invención abarca también las composiciones adecuadas para resinas de estratificar (laminar). Las resinas de estratificar (laminar) de la invención tienen una elevada temperatura de distorsión por calor. Las composiciones de resina de estratificar de la invención incluyen por lo menos un compuesto de la fórmula (I), un monómero u oligómero (B) y por lo menos una resina de estratificar. Tal como se emplea aquí, "resinas de estratificar (laminar)" son resinas de poliéster insaturado basadas en anhídrido maleico. Se fabrican a partir de anhídrido maleico, glicoles (por ejemplo propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol y similares) y ácidos dicarboxílicos (por ejemplo el ácido adípico, ácido ortoftálico, ácido isoftálico y similares).

La invención incluye un proceso para recubrir un sustrato con la composición. Los sustratos idóneos pueden ser de cualquier tipo. Un sustrato preferido es un metal. En el proceso se recubre un sustrato con una composición que contiene por lo menos un compuesto de la fórmula (I) y por lo menos un monómero u oligómero etilénicamente insaturado, y después se expone a la radiación. El proceso puede incluir también la exposición de la composición de recubrimiento al calor. Las composiciones de recubrimiento ya reticuladas son capaces de resistir la pasteurización y de autoclave sustancialmente sin degradación del recubrimiento reticulado.

Las composiciones de recubrimiento pueden estar formadas también por lo menos por un compuesto de la fórmula (I), y una resina alquídica modificada con ácidos grasos. La cantidad del compuesto de la fórmula (I) debería ser suficiente para mejorar la adhesión del recubrimiento sobre el sustrato sobre el que se aplica. Cuando se reticula una composición de recubrimiento que contiene una resina modificada con ácidos grasos puede añadirse un iniciador por radicales libres junto con un agente secante de tipo sal metálica, en una cantidad eficaz para facilitar la descomposición del iniciador de radicales libres. La invención contempla también un método de recubrimiento de un sustrato con la composición de recubrimiento que contiene la resina alquídica modificada con ácidos grasos y la reticulación de dicha composición de recubrimiento.

Las resinas alquídicas modificadas con ácidos grasos idóneas para el uso de la invención incluyen a las resinas de poliéster basadas en compuestos polihidroxi y anhídridos de ácidos carboxílicos y ácidos grasos. Estos compuestos pueden utilizarse con los iniciadores de radicales libres, por ejemplo peróxidos orgánicos. Los ejemplos de peróxidos orgánicos adecuados incluyen al hidroperóxido de cumeno, el peróxido de metiletil-cetona y similares.

Los agentes secantes de tipo sal metálica que pueden utilizarse en la forma de ejecución de la invención incluyen al naftenato de cobalto, el octoato de cobalto y similares.

Se pueden incorporar a las soluciones polimerizables diversos aditivos, que son bien conocidos. Aunque las sales metálicas polimerizables, insolubles en aceite, del arte anterior no deberían incorporarse para la mayor parte de las aplicaciones de la invención, podrán añadirse en algunos casos para obtener ciertos efectos, por ejemplo cuando se desee que el brillo sea bajo.

Los siguientes ejemplos no limitantes ilustran un poco las formas de ejecución de la invención.

### Ejemplos

En los ejemplos que siguen, todas las partes y porcentajes se refieren al peso, a menos que se indique otra cosa.

#### Ejemplo 1

##### *Obtención de la sal de cinc de del semiéster de anhídrido ftálico-metacrilato de hidroxietilo*

En un matraz de fondo redondo, 4 bocas y 2 l de capacidad, equipado con agitador mecánico, difusor de aire, control de temperatura, trampa Dean-Stark y condensador, se introducen el anhídrido ftálico (609 g, Aldrich, 99%), la metil-hidroquinona (1,2 g) y el metacrilato de hidroxietilo (589 g, Rockryl 400). Se calienta la mezcla a 70°C durante 1 hora, a 95°C durante 1 hora y después a 110°C durante 7 horas. El producto semiéster del ácido (1196 g) tiene un índice de acidez de 205 mg de KOH/g, un color APHA de 184 y es transparente.

En un matraz de 4 bocas y 1 l de capacidad, equipado como antes, se introducen el ZnO (50,46 g, Aldrich), tolueno (402 g) y metilhidroquinona (0,24 g). Se empieza la agitación y se añade el anterior semiéster del ácido (401,6 g) durante 10 minutos.

Se calienta la mezcla a reflujo durante 1,5 horas y se elimina el agua que se va generando por destilación azeotrópica. Se enfría la mezcla a temperatura ambiente y se filtra para separar una pequeña cantidad de sólidos. Se elimina el disolvente aprox. a 94°C y una presión de 2666 Pa (20 mm de Hg), obteniéndose el producto de sal de cinc (398 g) de la invención en forma de aceite viscoso.

Cuando se disuelve el producto al 35% en peso en triacrilato de trimetilolpropano forma una solución de la invención, que es ligeramente turbia y tiene un color APHA de 52, una viscosidad en Brookfield (25°C, varilla n° 27, 1 rpm) de 118 Pa.s (118,000 cPs) y un RI (25°C) de 1,5126.

## ES 2 324 389 T3

### Ejemplo 2

#### *Sal de cinc del semiéster de anhídrido ftálico-acrilato de hidroxietilo*

5 En un matraz de 4 bocas y 1 l de capacidad, equipado del modo descrito en el ejemplo 1, se introducen el anhídrido ftálico (268,2 g), metil-hidroquinona (0,50 g) y acrilato de hidroxietilo (231,3 g, Rockryl 420). Se calienta la mezcla a 100°C durante 6,5 horas, obteniéndose el producto semiéster del ácido (496,4 g) con un índice de acidez de 211 mg de KOH/g.

10 En un matraz de 1 l de capacidad, equipado del modo descrito en el ejemplo 1, se introducen tolueno (240 g), heptano (60 g) y óxido de cinc (48,7 g). Se inicia la agitación y se añade el anterior semiéster del ácido (350 g) durante 45 minutos. Se calienta la mezcla reaccionante a reflujo durante 2 horas y se elimina el agua que se va generando por destilación azeotrópica. Se enfría la mezcla a temperatura ambiente, se le añade acetona (200 g) y se filtra la mezcla para separar una pequeña cantidad de sólidos. Se elimina el disolvente aprox. a 94°C y una presión de 2666 Pa (20 mm de Hg), obteniéndose el producto de sal de cinc (298 g) en forma de aceite viscoso.

Cuando se disuelve el producto al 52% en peso en diacrilato de tripropilenglicol tiene un color APHA de 80, una viscosidad en Brookfield (25°C, varilla nº 27, 20 rpm) = 7,68 Pa.s (7680 cPs) y un RI (25°C) de 1,4916.

20

### Ejemplo 3

#### *Sal de cinc del semiéster de anhídrido succínico-acrilato de dodecilglicidilo*

25 En un matraz de 1 l de capacidad, equipado del modo descrito en el ejemplo 1, se introducen el acrilato de dodecilglicidilo (producto de la adición 1:1 de éter de dodecilglicidilo y ácido acrílico) (439,4 g) y anhídrido succínico (127,1 g) y se calienta la mezcla a 110°C durante 6 horas. Se enfría la mezcla a temperatura ambiente y se filtra para separar una pequeña cantidad de sólidos. Se obtiene el producto semiéster del ácido (552 g) en forma de líquido que tiene un índice de acidez de 123 mg de KOH/g.

30

30 En un matraz de 1 l de capacidad, equipado del modo descrito en el ejemplo 1, se introducen tolueno (150 g), heptano (37 g), en anterior semiéster (401 g), metilhidroquinona (0,44 g) y óxido de cinc (36,1 g). Se calienta la mezcla reaccionante a reflujo durante 2 horas y se elimina el agua que se va generando por destilación azeotrópica. Se enfría la mezcla a temperatura ambiente, se le añade tolueno (323 g) y se filtra la mezcla para separar una pequeña cantidad de sólidos. Se elimina el disolvente aprox. entre 74 y 94°C y una presión de 19,950 Pa (150 mm de Hg) a 4666 Pa (35 mm de Hg), obteniéndose el producto de sal de cinc (348 g) en forma de aceite viscoso.

35

Este producto tiene un color Gardner de 7,8, una viscosidad en Brookfield (25°C, varilla nº 27, 10 rpm) de 16 Pa.s (16.000 cPs) y un RI (25°C) de 1,4691.

40

### Ejemplo 4

#### *Sal de cinc del semiéster de acrilato de fenilglicidilo y anhídrido ftálico*

45

##### Paso 1

50 En un matraz de 1 l de capacidad, equipado del modo descrito en el ejemplo 1, se introducen el acrilato de fenilglicidilo (el producto de la adición 1:1 de éter de fenilglicidilo y ácido acrílico) (373,6 g) y anhídrido ftálico (226,4 g) y se calienta la mezcla a 110°C durante 7 horas, obteniéndose un producto semiéster de ácido (607,6 g) de un índice de acidez de 154 mg de KOH/g.

55

##### Paso 2

60 En un matraz de 2 l de capacidad, equipado del modo antes descrito, se introducen tolueno (320 g), heptano (80 g), el semiéster del paso 1 (895 g) y óxido de cinc (81,4 g). Se calienta la mezcla reaccionante a reflujo durante 7 horas y se elimina el agua que se va generando por destilación azeotrópica. Se enfría la mezcla a temperatura ambiente, se le añade tolueno (700 g) y se filtra la mezcla para separar una pequeña cantidad de sólidos. Se elimina el disolvente aprox. a 95°C y una presión de 2666 Pa (20 mm de Hg), obteniéndose el producto de sal de cinc (850 g) en forma de aceite viscoso.

Cuando se disuelve el producto al 32% en peso en acrilato de fenilglicidilo tiene un color APHA de 158 y una viscosidad en Brookfield (25°C, varilla nº 27, 2 rpm) de 100 Pa.s (100.000 cPs).

65

## ES 2 324 389 T3

### Ejemplo 5

#### *Sal de cinc del semiéster del ácido de acrilato de caprolactona y anhídrido ftálico*

5 En un matraz de 1 l de capacidad, equipado del modo descrito en el ejemplo 1, se introducen el acrilato de caprolactona (el producto de la apertura del anillo de dos moles de caprolactona con un mol de acrilato de hidroxietilo) (378,8 g) y anhídrido ftálico (148,1 g) y se calienta la mezcla a 110°C durante 6 horas, obteniéndose el producto semiéster de ácido (523 g) con un índice de acidez de 116 mg de KOH/g.

10 En un matraz de 1 l de capacidad, equipado del modo antes descrito, se introducen tolueno (148 g), heptano (37 g), el semiéster del paso 1 (400 g), metil-hidroquinona (0,44 g) y óxido de cinc (30,6 g). Se calienta la mezcla reaccionante a reflujo durante 3 horas y se elimina el agua que se va generando por destilación azeotrópica. Se enfría la mezcla a temperatura ambiente, se le añade tolueno (346 g) y se filtra la mezcla para separar una pequeña cantidad de sólidos. Se elimina el disolvente aprox. a 95°C y una presión de 2666 Pa (20 mm de Hg), obteniéndose el producto de sal de cinc (382 g) en forma de aceite viscoso.

Este producto tiene un color APHA de 77, una viscosidad en Brookfield (25°C, varilla nº 27, 2 rpm) de 92,7 Pa.s (92,700 cPs) y un RI (25°C) de 1,5087.

### 20 Ejemplo 6

#### *Sal de cinc del semiéster de anhídrido maleico y alcohol alílico etoxilado*

25 En un matraz de 1 l de capacidad, equipado del modo descrito en el ejemplo 1, se introducen el alcohol alílico etoxilado (5 moles de EO) (630 g), anhídrido maleico (201,8 g), metil-hidroquinona (0,21 g) y BHT (0,83 g) y se calienta la mezcla a 110°C durante 8 h, obteniéndose el producto semiéster (827 g) con un índice de acidez de 140 mg de KOH/g.

30 En un matraz de 2 l de capacidad, equipado del modo descrito en el ejemplo 1, se introducen tolueno (273 g), heptano (68 g), el semiéster del paso 1 (728 g) y óxido de cinc (67,1 g). Se calienta la mezcla reaccionante a reflujo durante 2 horas y se elimina el agua que se va generando por destilación azeotrópica. Se enfría la mezcla a temperatura ambiente, se le añaden tolueno (400 g) y heptano (100 g) y se filtra la mezcla para separar una pequeña cantidad de sólidos. Se elimina el disolvente aprox. a 95°C y una presión de 2666 Pa (20 mm de Hg), obteniéndose el producto de sal de cinc (700 g) en forma de aceite viscoso.

35 Este producto tiene un color Gardner de 3,3 y una viscosidad en Brookfield (25°C, varilla nº 27, 20 rpm) de 5,02 Pa.s (5020 cPs).

### Ejemplo 7

#### *Sal de cinc del éster de pentóxido de fósforo-metacrilato de hidroxietilo*

40 En un matraz de 1 l de capacidad, equipado del modo descrito en el ejemplo 1, se introducen tolueno (118 g), heptano (29 g) y óxido de cinc (55,2 g). Se inicia la agitación y en 5 minutos se añade una solución al 50% (532,7 g) de éster fosfato-metacrilato de hidroxietilo en triacrilato de trimetilolpropano etoxilado. Se calienta la mezcla reaccionante a reflujo durante 30 minutos y se elimina el agua que se va generando por destilación azeotrópica. Se enfría la mezcla a temperatura ambiente y se filtra para separar una pequeña cantidad de sólidos. Se elimina el disolvente aprox. a 95°C y una presión de 2666 Pa (20 mm de Hg), obteniéndose una solución de la sal de cinc en triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (514,5 g).

50 Esta solución de producto tiene un color Gardner de 4,1 y una viscosidad en Brookfield (25°C, varilla nº 27, 20 rpm) de 8,71 Pa.s (8710 cPs).

### Ejemplo 8

#### *Solubilidad de las sales de Zn en compuestos orgánicos*

55 Se mezcla cada uno de los compuestos etilénicamente insaturados polimerizables de los ejemplos 1-7 con diversos compuestos orgánicos para determinar la solubilidad, y se comparan con los correspondientes dimetacrilato de cinc y diacrilato de cinc para determinar dicha solubilidad. En cada caso, el compuesto de la invención es completamente soluble, mientras que las sales dimetacrilato de cinc y diacrilato de cinc de la técnica anterior son insolubles. Los compuestos orgánicos probados con los productos de cada uno de los ejemplos anteriores son los siguientes:

65 Ejemplo 1: dimetacrilato de dietilenglicol; monometacrilato de polipropilenglicol

Ejemplo 2: diacrilato de 1,3-butilenglicol; dimetacrilato de 1,4-butanodiol; diacrilato de 1,6-hexanodiol; diacrilato de tripropilenglicol; triacrilato de trimetilolpropano; diacrilato de neopentilglicol propoxilado

## ES 2 324 389 T3

Ejemplo 3: acrilato de isodecilo; triacrilato de trimetilolpropano; diacrilato de neopentilglicol propoxilado; diacrilato de 1,3-butilenglicol; diacrilato de polietilenglicol(200)

Ejemplo 4: diacrilato de 1,3-butilenglicol; diacrilato de tripropilenglicol; triacrilato de trimetilolpropano; acrilato de fenilglicidilo

Ejemplo 5: diacrilato de 1,3-butilenglicol; diacrilato de 1,6-hexanodiol; triacrilato de trimetilolpropano; diacrilato de neopentilglicol propoxilado; acrilato de dodeciliglicidilo

Ejemplo 6: triacrilato de trimetilolpropano; diacrilato de neopentilglicol propoxilado

Ejemplo 7: triacrilato de trimetilolpropano etoxilado

En cada caso, las sales metálicas de la invención son solubles en cada uno de los disolventes.

### Ejemplo 9

#### *Composiciones de recubrimiento reticulables por UV*

En este ejemplo se representan los materiales siguientes con estas abreviaturas:

A - epoxi-diacrilato de bisfenol-A

B - uretano alifático (diisocianato de isoforona acrilado/poliéster-poliol-uretano) al 20% en diacrilato de glicidileter-trimetilolpropano

C - diacrilato de cinc (de la técnica anterior)

D - sal de cinc soluble en compuestos orgánicos del ejemplo 1, disuelta al 50% en diacrilato de 1,3-butilenglicol

E - diacrilato de 1,3-butilenglicol

F - diacrilato de dipropilenglicol

G - triacrilato de trimetilolpropano etoxilado

H - alfa-hidroxi-cetona

El diacrilato de cinc (ZDA) es un polvo sólido blanco fino de base metálica, de naturaleza difuncional. Se emplea por ejemplo en recubrimientos reticulables por peróxido, amina o por luz ultravioleta para mejorar la adhesión sobre sustratos metálicos, plásticos o de madera. El ZDA es un polvo sólido blanco fino que puede utilizarse también como agente reductor de brillo para, pero sin limitarse a ellos, recubrimientos de muebles o pavimentos vinílicos o de madera.

El efecto reductor de brillo del ZDA sólido se comprueba en dos formulaciones típicas de barniz de acabado para madera. Una se base en un oligómero de epoxi-acrilato, mientras que la segunda se basa en un oligómero de uretano-acrilato. Además de medir los efectos en el brillo, se comprueban la resistencia química, la flexibilidad, la adhesión, la resistencia a la abrasión y la dureza sobre sustratos de aluminio y de madera.

Las composiciones de recubrimiento según la invención se preparan y se comparan con las composiciones de recubrimiento de la técnica anterior: se aplican las composiciones sobre un compuesto de madera que tenga un laminado de papel o sobre paneles Q de aluminio (Q-46) empleando una varilla solidaria a un alambre del número 4 para depositar una película de un grosor de 12 micras y después se reticulan por exposición a dos lámparas de mercurio de 300 vatios por pulgada, con una velocidad de avance de la cinta transportadora de 6,09 cm (20 pies) por minuto. Se ensayan la madera o el aluminio recubiertos resultantes con los métodos siguientes:

I - adhesión de cinta 610

II - brillo a 60 grados

III - rayado Hoffman (g para romper la superficie)

IV - abrasión Taber S-42 a 500 g

## ES 2 324 389 T3

V - temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>)

VI - prueba de pasteurización que consiste en sumergir el cuerpo central de una lata de aluminio recubierta con una capa de 12 micras de grosor, reticular y mantener en la estufa a 204,4°C (400°F) durante 3 min, después sumergir en una solución de agua que lleva un 1% de detergente de lavavajillas a 82,2°C (180°F) y finalmente realizar el ensayo I.

### Composiciones de ensayo de ZDA

En la siguiente tabla se recoge la composición de cada una de las formulaciones ensayadas. Las muestras 1 y 6 son los "controles". Se basan en epoxi-acrilato o en uretano-acrilato y no contienen ZDA sólido ni líquido. Las muestras de 2 a 5 y de 7 a 10 contienen el ZDA sólido, mientras que las muestras de 11 a 18 contienen el ZDA soluble.

### Componentes

n° muestra	oligó-mero epoxi-diacrilato	oligó-mero uretano-acrilato	diacrilato de cinc metálico sólido	diéster ftalato de cinc en 50 % de diacrilato de 1,3-butilenglicol	diacrilato de 1,3-butilenglicol	diacrilato de dipropilenglicol	triacrilato de trimetilolpropano etoxilado con 3 moles	fotoiniciador de α-hidroxetona
1	55,4	X	0	0	15,7	15,7	9,2	4,0
2	51,3	X	5,6	0	17,0	13,9	8,2	4,0
3	47,1	X	11,0	0	18,5	12,2	7,2	4,0
4	42,4	X	16,5	0	20,0	10,7	6,4	4,0
5	37,8	X	22,0	0	21,6	9,2	5,4	4,0
6	X	61,1	0	0	12,9	12,9	9,1	4,0
7	X	55,9	5,6	0	11,6	11,6	8,2	4,0
8	X	52,1	10,8	0	10,0	10,0	7,0	4,0
9	X	47,7	16,0	0	8,6	8,6	6,1	4,0
10	X	42,5	21,3	0	7,4	7,4	5,4	4,0
11	51,3	X	0	11,4	11,4	13,9	8,2	4,0
12	47,3	X	0	22,0	7,5	12,2	7,2	4,0
13	42,4	X	0	33,0	3,5	10,7	6,4	4,0
14	37,8	X	0	44,0	0	9,2	5,4	4,0
15	X	55,9	0	11,2	9,1	11,6	8,2	4,0
16	X	52,1	0	21,6	5,3	10	7,0	4,0
17	X	47,7	0	32,0	1,6	8,6	6,1	4,0
18	X	41,7	0	41,8	0	7,3	5,3	4,0

De modo sorprendente, los paneles recubiertos con las composiciones de la invención cumplen los tres ensayos, mientras que las formulaciones que emplean C en lugar de D no cumplen el ensayo IX y arrojan resultados inferiores en cada uno de los ensayos de I a VIII.

## ES 2 324 389 T3

### A) Ensayo con cinta adhesiva sobre corte enrejado 610

Los ensayos de adhesión se realizan con formulaciones empleando el ZDA sólido y se comparan con las que llevan el diéster HEA-ftalato de cinc soluble en un 50% de diacrilato de 1,3-butilenglicol (1,3-BGDA). Los resultados de la adhesión representados en el siguiente gráfico son de formulaciones basadas en oligómero de epoxi-diacrilato y correspondientes a las formulaciones número de 1 a 5 y de 11 a 14 de la tabla anterior. La muestra nº 1 no contiene ZDA, mientras que las muestras de 2 a 5 utilizan ZDA sólido y las muestras de los números de 11 a 14 llevan ZDA sólido. Las concentraciones de este material se sitúan entre el 5,6% (valor más bajo) hasta 22,0% (valor más alto).

Si no se añade ZDA, la adhesión es muy escasa, observándose una pérdida de adhesión del 95%. A medida que aumenta el nivel de ZDA sólido, la adhesión mejora gradualmente presentando una pérdida de adhesión del 50% cuando el nivel de ZDA es del 5,6% y una pérdida de adhesión de solamente el 5% cuando la concentración de ZDA es el 22%. En cambio, la adhesión es completa cuando el ZDA soluble está presente en la concentración más baja, el 5,6%.

### B) Brillo Gardner en un ángulo de 60 grados

A menudo se añade el ZDA a los recubrimientos para mejorar su adhesión sobre un amplio abanico de sustratos. Los datos obtenidos en la sección anterior indican que se requiere un nivel de adición del 20-25% para obtener el resultado de adhesión deseado.

El ZDA estándar es un polvo blanco fino sólido que tiene que dispersarse en la formulación base, por lo cual puede ocurrir un efecto inesperado de reducción significativa del brillo en la formulación recubierta y reticulada.

En la tabla siguiente se recogen los efectos de la adición de ZDA sólido en el brillo y se comparan con el brillo conseguido cuando se emplea ZDA soluble en el mismo nivel de concentración. Estos ensayos se realizan con formulaciones de oligómeros basadas en epoxi-acrilato y uretano-acrilato. Los datos de brillo indican que si aumenta el nivel de ZDA sólido, el brillo de la película reticulada disminuye. En cambio, el brillo de los recubrimientos que contienen el ZDA soluble permanece invariable.

#### Brillo en función del nivel y tipo de ZDA empleado

muestra nº	tipo de oligómero base	concentración de ZDA sólido	concentración de ZDA soluble	brillo a 60°
1	epoxi-acrilato	"control" sin ZDA	NA = no añadido	109,2
2	epoxi-acrilato	5,6%	NA	102,2
3	epoxi-acrilato	11,0%	NA	90,7
4	epoxi-acrilato	16,5%	NA	83,6
5	epoxi-acrilato	22,0%	NA	77,3
6	uretano-acrilato	"control" sin ZDA	NA	90,6
7	uretano-acrilato	5,6%	NA	83,2
8	uretano-acrilato	10,8%	NA	77,6
9	uretano-acrilato	16,0%	NA	71,4
10	uretano-acrilato	21,3%	NA	70,6
11	epoxi-acrilato	NA	5,7%	99,4
12	epoxi-acrilato	NA	11,0%	98,9
13	epoxi-acrilato	NA	16,5%	96,4
14	epoxi-acrilato	NA	22,0%	94,5
15	uretano-acrilato	NA	5,7%	95,2
16	uretano-acrilato	NA	10,8%	95,4

## ES 2 324 389 T3

17	uretano-acrilato	NA	16,0%	94,5
18	uretano-acrilato	NA	20,9%	95,3

5

### C) Resistencia al rayado de Hoffman

10 Para el rayado de Hoffman se emplea un dispositivo que mide la fuerza requerida en gramos para rayar o raer la superficie de una película o de un recubrimiento. Cuando mayor es la fuerza requerida, tanto más dura y resistente es la película.

15 Se comprueban con este método una serie de formulaciones basadas en oligómero epoxi-diacrilato. Corresponden a las formulaciones que llevan los números de 1 a 5 y de 11 a 14 en la siguiente tabla de composiciones de ZDA. La formulación 1 es el material de "control" y no lleva ZDA. Las formulaciones de 2 a 5 llevan ZDA sólido, mientras que las formulaciones de 11 a 14 llevan ZDA soluble en la misma concentración. A continuación se recogen el nivel y el tipo de ZDA empleado y los valores de rayado Hoffman conseguidos.

20

### Resultados del rayado Hoffman

formulación nº	nivel y tipo de ZDA	resistencia rayado Hoffman en gramos
1	"control" sin añadir ZDA	50
2	5,6% de ZDA sólido	25
3	11,0% de ZDA sólido	25
4	16,5% de ZDA sólido	25
5	22,0% de ZDA sólido	25
11	5,6% de ZDA soluble	1200
12	11,0% de ZDA soluble	1100
13	16,5% de ZDA soluble	1000
14	22,0% de ZDA soluble	1000
ZDA sólido = el producto estándar		
ZDA soluble = diéster de HEA-ftalato de cinc al 50 % en 1,3-BGDA		

50

55 Los resultados indican que las formulaciones que contienen el ZDA sólido o estándar son mucho más blandas y menos resistentes al rayado que las que contienen el ZDA soluble. La resistencia a la abrasión no mejor en ningún caso aumentando los niveles del ZDA.

### D) Ciclos Taber S-42 de resistencia a la abrasión

60 Otra medición para caracterizar la dureza de un recubrimiento o película es el ensayo de abrasión "Taber S-42".

Consiste en fijar una tira de papel de lija (del tipo S-42) sobre una rueda de caucho, se pone la rueda en contacto con el recubrimiento a ensayar, se aplica un peso de 500 gramos y se cuentan el número de vueltas o ciclos requeridos para desgastar el recubrimiento aplicado sobre el sustrato hasta una profundidad de 25 micras.

65

Con este ensayo se evalúan todas las formulaciones de la sección "Composición de ensayo ZDA". En la tabla siguiente se recogen la composición base, el nivel y tipo de ZDA empleado y los resultados de la abrasión Taber S-42.

## ES 2 324 389 T3

### Resultados de la abrasión Taber S-42

5 10	formulación nº	oligómero base empleado; EA = epoxi-acrilato; UA = uretano-acrilato	nivel y tipo de ZDA; sólido = prod. estándar; soluble = diéster de HEA-ftalato de cinc al 50 % en 1,3-BGDA	ciclos de S-42 para desgastar 25 micras del grosor de la película
	1	EA	“control” sin añadir ZDA	92
	2	EA	5,6% de sólido	102
15	3	EA	11,0% de sólido	108
	4	EA	16,5% de sólido	120
20	5	EA	22,0% de sólido	144
	6	EA	“control” sin añadir ZDA	114
	7	UA	5,6% de sólido	120
25	8	UA	11,0% de sólido	130
	9	UA	16,5% de sólido	130
30	10	UA	22,0% de sólido	135
	11	EA	5,6% de soluble	132
	12	EA	11,0% de soluble	168
35	13	EA	16,5% de soluble	168
	14	EA	22,0% de soluble	168
40	15	UA	5,6% de soluble	132
	16	UA	11,0% de soluble	150
	17	UA	16,5% de soluble	150
45	18	UA	22,0% de soluble	162

50 Los resultados ponen de manifiesto que a medida que aumenta el contenido de ZDA, aumenta también el número de ciclos requeridos para desgastar el recubrimiento en profundidad. Sin embargo, cuando se emplea el ZDA soluble en lugar del ZDA sólido estándar, el número promedio de ciclos para tal abrasión en profundidad es aproximadamente un 35% mayor en las formulaciones de epoxi-acrilato y un 15% mayor en los sistemas de uretano-acrilato.

#### 55 E) Temperatura de transición vítrea en función de la adición de ZDA soluble

60 El valor T<sub>g</sub> es otro índice de la dureza y/o resistencia de una película o recubrimiento reticulado. Se emplea un calorímetro de escaneo diferencial (DSC) para medir la T<sub>g</sub> de una serie de recubrimientos basados en un oligómero de uretano-acrilato. La formulación de “control” no contiene ZDA soluble, mientras que las composiciones siguientes contienen el ZDA soluble en una concentración comprendida entre el 5,6% (valor más bajo) y el 20,9% (valor más alto).

En la siguiente tabla se recoge el efecto que tiene el nivel de la sal de cinc soluble en la T<sub>g</sub>.

65

## ES 2 324 389 T3

formulación nº	% en peso del diéster ftalato de cinc al 50 % en 1,3-BGDA	temperatura de transición vítrea, grados centígrados
6	0,0	68,81
15	5,6	71,13
16	10,8	78,7
17	16,0	85,9
18	20,9	96,5

Los resultados de la tabla indican que a medida que aumenta la concentración de sal de cinc soluble, aumenta también la Tg, lo cual demuestra la eficacia del ZDA soluble en una propiedad como la dureza.

F) *Recubrimientos reticulables por radiación para el exterior de envases de alimentos y de bebidas de 2 piezas y de 3 piezas*

Esta aplicación es muy difícil para la tecnología reticulable por radiación, ya que el recubrimiento tiene que resistir las condiciones severas del proceso que conllevan la pasteurización y tratamiento en autoclave del alimento o la bebida dentro de la lata. Además, el sustrato empleado para la fabricación del cuerpo de la lata dificulta mucho la adhesión del recubrimiento. En el caso, las latas de 2 piezas son normalmente de aluminio, mientras que las latas de 3 piezas suelen ser de acero estañado o acero sin estaño.

Por lo tanto, el uso de recubrimientos reticulables por radiación en esta aplicación se limita a los recipientes que no pasan por un proceso de pasteurización o de autoclave. Estos recipientes son una porción muy pequeña dentro del amplio mercado de los envases (latas).

Hay dos métodos diferentes de iniciar el recubrimiento aplicando una luz violeta de gran intensidad. Uno aplica la reacción del doble enlace C=C del acrilato recurriendo a un fotoiniciador que produzca radicales libres. El otro se basa en la reacción catiónica que genera un catalizador ácido después de haber absorbido luz de alta intensidad. Este ácido inicia una reacción de apertura de anillo de los grupos epóxido, que desemboca en la polimerización.

Se ensayan por separado variantes de cada uno de estos tipos de química y también en combinación para esta aplicación, pero sin éxito hasta que se emplea el ZDA soluble en combinación con una química de base catiónica y un iniciador de radicales libres.

En la tabla siguiente se recoge la formulación empleada con éxito para cada proceso.

*Formulación que supera el proceso de pasteurización*

componente	descripción química	% en peso
Sarcat K-126	diepóxido cicloalifático	63,68
TP440	poliol trifuncional	7,07
CD1011	hexafluorantimonato de trialilsulfonio al 50 % en carbonato de propileno	4,24
NTX4225B	diéster de HEA-ftalato de cinc al 50 % en TPGDA	23,75
KIP-150	radical libre de alfa-hidroxi-cetona polímera PI	1,25
total		100,0

## ES 2 324 389 T3

Formulación que supera el proceso de autoclave

componente	descripción química	% en peso
Sarcat K-126	diepóxido cicloalifático	60,47
TP440	poliol trifuncional	11,75
CD1011	hexafluorantimonato de triaililsulfonio al 50 % en carbonato de propileno	4,04
NTX4238	diéster de succinato de cinc CN 130	22,55
KIP-100F	radical libre de alfa-hidroxi-cetona PI	1,19
total		100,0

A continuación se describen con detalle los procesos de recubrimiento y de reticulación aplicados a cada composición así como las condiciones de pasteurización y autoclavado. En cada ensayo se describe también el sustrato empleado.

### Sustratos ensayados

Pasteurización: paneles de aluminio "ANC".

Autoclave: paneles estañados y paneles sin estaño.

### Condiciones de recubrimiento

Se aplica cada recubrimiento sobre el sustrato apropiado empleando una rasqueta que deposita un grosor nominal de película de 5-7 micras.

### Condiciones de reticulación

Una vez aplicado sobre el sustrato, se reticula cada recubrimiento sobre la cinta transportadora que avanza con una velocidad de 15,24 m por minuto (50 pies por minuto) empleando una lámpara de mercurio de una potencia de 11,811 kW/m (300 W/pulgada). La dosis total aplicada es de 2,65 kJ/m<sup>2</sup> (265 mj/cm cuadrado), según la medición realizada con un radiómetro modelo IL390 de International Light. Después de la reticulación por exposición a la radiación UV, cada panel se somete a un recocido a 200°C durante 3 minutos.

### Condiciones de pasteurización

Se sumergen los paneles de aluminio "ANC" en una solución de jabón de lavavajillas Joy del 1,0% a 82°C durante 10 minutos. Se enjuagan los paneles con agua fría del grifo, se secan dándoles golpecitos y se someten al ensayo de rayado enrejado que se intenta arrancar con una cinta adhesiva 610. No se detecta pérdida de adhesión.

### Condiciones de autoclavado

Después de la reticulación, los paneles estañados y los que están sin estaño se doblan en un ángulo de 180 grados. Si el recubrimiento supera la prueba de doblado de 180 grados, entonces los paneles se someten al proceso de autoclave. Las condiciones de autoclave son 30 minutos a 200°C y 103,4 kPa (15 psi). En estas condiciones no se observa pérdida de adhesión a lo largo del radio de curvatura.

## ES 2 324 389 T3

### Ejemplo 10

#### *Composiciones adhesivas de plastisol de PVC reticulables con peróxido para aplicaciones de sellado en automoción*

5 Se preparan composiciones comparativas que contienen 5 partes por cien de resina de una mezcla 50/50 de diacrilato de cinc y dimetacrilato de cinc, que son promotores de adhesión sobre metal, en una resina de PVC/plastificante/cargas de relleno/trimetacrilato de trimetilolpropano/peróxido, que constituyen un compuesto base sellante para auto-  
10 moción y se mide la adhesión de cizallamiento a solape frente a las composiciones de la invención en las que se emplean 5 partes por cien de resina de un compuesto del ejemplo 1 en lugar de la mezcla 50/50 de diacrilato de cinc y dimetacrilato de cinc.

15 La composición de adhesivo de la invención da lugar a un fallo cohesivo, mientras que la composición comparativa de la técnica anterior da lugar a un fallo adhesivo, que no es deseable para las aplicaciones de automoción. Además, la preparación de las composiciones de adhesivo es más fácil en el caso del compuesto de la invención, porque los  
20 promotores de adhesión comparativos son difíciles de incorporar, debido a que están presentes en forma pulverulenta, reducen significativamente la viscosidad, de modo que se necesita un agente tixotrópico para impedir el descuelgue y requieren un calentamiento adicional del compuesto base para dispersar los promotores de adhesión comparativos, de ello resulta un cierto grado de reticulación prematura. Los compuestos de la invención se suministran en forma de  
líquidos, aumentan o mantienen la viscosidad del compuesto y permiten trabajar con tiempos más cortos de mezclado.

### Ejemplo 11

#### *Resinas de poliéster insaturado de estratificar (laminar) reticulables con peróxidos*

25 La resistencia al calor de las formulaciones de estratificar o de ligantes basadas en poliéster insaturado puede mejorarse con la incorporación de sales metálicas. Sin embargo, las sales metálicas de la técnica anterior son muy difíciles de dispersar en sistemas sin cargas de relleno y dan lugar a tiempos de gel prolongados y viscosidad reducida. Se prepara una formulación de este tipo que contiene una resina de poliéster insaturado, estireno monómero y peróxido  
30 y se intenta incorporarle diacrilato de cinc (comparativo) o un compuesto del ejemplo 1.

35 Los compuestos de la invención se dispersan con mayor facilidad y mantienen un tiempo de gel y una viscosidad aceptables sin necesidad de reformulación, mientras que el compuesto metálico comparativo aumenta significativamente el tiempo de gel y reduce la viscosidad.

40 La invención se ha descrito con detalle en lo que antecede, pero se pueden introducir modificaciones, alternativas y mejoras, que los expertos en la materia pueden ver con facilidad, sin apartarse del espíritu y alcance de la invención, que se define en las reivindicaciones anexas.

45

50

55

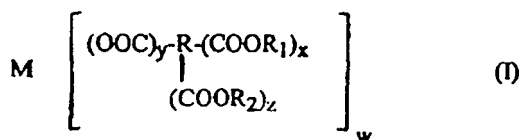
60

65

REIVINDICACIONES

1. Un recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible (photoresist) reticulables por radiación, que contiene:

(A) por lo menos un compuesto etilénicamente insaturado, polimerizable, de la fórmula



en la que:

- M es uno o más átomos metálicos de valencia n, en los que  $n = y \cdot w$ , y en la que M es opcionalmente más de un átomo metálico, con la condición de que la valencia total equivalente del metal sea  $n = w \cdot y$ ;

- n es un número entero 1-6;

- R es un resto de un compuesto que tiene grupos anhídrido y/o ácido carboxílico con una funcionalidad equivalente carboxi inicial definida por la ecuación  $f = x + y + z$ , en la que f es un número entero de 2 a 30;

-  $R_1$  es un resto de un compuesto etilénicamente insaturado que contiene hidroxilo;

-  $R_2$  es hidrógeno o un resto de un compuesto etilénicamente insaturado que contiene hidroxilo, diferente de  $R_1$ ;

- w es el número de restos que tienen un grupo R requerido para la valencia del metal n;

- x es un número entero entre 1 y  $f-1$ ;

- y es un número entero 1 ó 2;

- z es un número entero de 0 a  $f-2$ ; y

(B) por lo menos un monómero u oligómero etilénicamente insaturado, copolimerizable.

2. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según la reivindicación 1, en el que dicho compuesto A etilénicamente insaturado polimerizable se obtiene por un proceso que consiste en:

- un primer paso para formar un compuesto funcional ácido por reacción de un compuesto insaturado que contiene hidroxilo con un ácido policarboxílico o anhídrido y después

- hacer reaccionar dicho compuesto funcional ácido con un compuesto metálico.

3. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según la reivindicación 2, en el que dicho compuesto metálico se elige entre el grupo formado por los óxidos, haluros, alcóxidos, hidróxidos, nitratos, sulfatos, carboxilatos y carbonatos metálicos.

4. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3, en el que dicha composición contiene además un fotoiniciador, cuando la radiación se aporta en forma de luz UV, y no necesita fotoiniciador cuando la radiación se aporta en forma de haz de electrones.

5. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 4, en el que M se elige entre el grupo formado por litio, sodio, potasio, cesio, magnesio, calcio, estroncio, bario, titanio, circonio, vanadio, cromo, molibdeno, tungsteno, manganeso, hierro, cobalto, níquel, paladio, cobre, cinc, cadmio, mercurio, boro, aluminio, galio, indio, silicio, germanio, estaño, plomo, antimonio y bismuto.

6. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5, en el que R es un resto de un compuesto elegido entre el grupo formado por anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, anhídrido tetrabromoftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido itacónico, ácido itacónico, ácido ftálico; anhídrido trimelítico (que contiene un grupo anhídrido y un grupo carboxilo), anhídrido piromelítico, anhídrido 5-norborneno-endo-2,3-dicarboxílico, anhídrido naftalénico, dianhídrido del ácido naftaleno-tetracarboxílico, anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido cloréndico, ácido maleico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico, ácidos grasos dímeros y polímeros de estireno/anhídrido maleico.

## ES 2 324 389 T3

7. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 6, en el que en el compuesto (A) de dicha fórmula (I), R es un resto de un compuesto etilénicamente insaturado que tiene grupos anhídrido y/o ácido carboxílico.
8. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 7, en el que R<sub>1</sub> es un resto de un compuesto que contiene un grupo etilénicamente insaturado elegido entre el grupo formado por (met)acrílico, alilo, propenilo y vinilo.
9. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 8, en el que dicho R<sub>1</sub> es un resto de compuesto elegido entre el grupo formado por (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, (met)acrilatos de (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-glicidilo, (met)acrilatos de arilglicidilo, (met)acrilatos de alilglicidilo, mono- y di-(met)acrilato de trimetilolpropano, mono-, di- y tri-(met)acrilato de pentaeritrita, mono-, di- y tri-, tetra- y penta(met)acrilato de dipentaeritrita, mono- y di-(met)acrilato de glicerina, mono(met)acrilato de neopentilglicol, mono(met)acrilato de hexanodiol, mono- y di-(met)acrilato de isocianurato de tris(2-hidroxietilo), versiones etoxiladas o propoiladas de todos los anteriores, mono(met)acrilato de polietilenglicol, mono(met)acrilato de polipropilenglicol, mono(met)acrilato de polietilen/propilenglicol, mono(met)acrilato de polibutilenglicol, mono(met)acrilato de politetrametilenglicol y mono(met)acrilato de hidroxipolicaprolactona.
10. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 9, en el que dicho compuesto (A) está en forma de solución.
11. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según la reivindicación 10, en el que dicha composición contiene además un disolvente inerte.
12. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 11, en el que dicho monómero u oligómero insaturado copolimerizable (B) se elige entre el grupo formado por (met)acrílico monómero, (met)acrílico oligómero, vinilo monómero, vinilo oligómero, alilo monómero, alilo oligómero, propenilo monómero, propenilo oligómero, glicoléter, éter de glicidilo, éster de glicidilo y mezclas de los mismos.
13. El recubrimiento o adhesivo reticulable por radiación según la reivindicación 10 ú 11, sustancialmente libre de sales metálicas insolubles en compuestos orgánicos.
14. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 13, en el que dicho monómero etilénicamente insaturado (B) contiene carbonato de dialilglicol.
15. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 13, en el que dicho por lo menos un monómero u oligómero (B) etilénicamente insaturado copolimerizable es un compuesto (met)acrilato o alílico polifuncional.
16. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según la reivindicación 15 que contiene además un monómero elegido entre el grupo formado por los (met)acrilatos, estireno, éteres de vinilo, epoxis y éteres de propenilo.
17. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 13, en el que dicho oligómero etilénicamente insaturado copolimerizable es una resina de poliéster insaturado basada en anhídrido maleico.
18. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según la reivindicación 17, apropiado para resinas de estratificar (laminar) que tiene una elevada temperatura de distorsión por calor.
19. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 13, en el que dicho monómero u oligómero copolimerizable se elige entre el grupo formado por (met)acrilatos, estireno, éteres de vinilo, epoxis y éteres de propenilo y dicha composición está sustancialmente libre de peróxido como iniciador de radicales libres.
20. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según la reivindicación 19, que incluye además un fotoiniciador para la reticulación por radiación UV.
21. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según la reivindicación 19, en el que dicho monómero u oligómero copolimerizable se elige entre el grupo formado por epoxis, éteres de vinilo y éteres de propenilo y dicha composición incluye además un fotoiniciador catiónico y es idóneo para la reticulación dual bajo la influencia de la radiación.
22. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según la reivindicación 21, en el que dicho fotoiniciador catiónico se elige entre el grupo formado por las sales de diaril-yodonio y las sales de triaril-sulfonio.

## ES 2 324 389 T3

23. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotoinsensible reticulable por radiación según la reivindicación 22, en el que dicho fotoiniciador catiónico se elige entre el grupo formado por el hexafluorantimonato de diaryliodonio, hexafluorantimonato de triarilsulfonio, hexafluorofosfato de triarilsulfonio y hexafluorofosfato de ciclopentadieno.

5 24. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según la reivindicación 21, que incluye además un fotoiniciador de radicales libres y un monómero elegido entre el grupo formado por los (met) acrilatos, estireno, compuestos vinílicos y compuestos de N-vinilo.

10 25. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según la reivindicación 24, en el que dicho fotoiniciador de radicales libres es unimolecular o bimolecular.

15 26. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según la reivindicación 24 ó 25, en el que dicho fotoiniciador de radicales libres es un fotoiniciador de radicales libres unimolecular elegido entre el grupo formado por el éter de isobutil-benzoína, la bencil-dimetoxi-cetona, la hidroxil-aceto-fenona, el óxido de acilfosfina y las amino-alquilfenonas.

20 27. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según la reivindicación 24 ó 25, en el que dicho iniciador de radicales libres es un fotoiniciador de radicales libres bimolecular elegido entre el grupo formado por la benzofenona y derivados de benzofenona y se emplea en combinación con una fuente dadora de hidrógeno.

28. Un recubrimiento, una tinta o un adhesivo en polvo reticulables por radiación UV según la reivindicación 21, que es sólido a temperatura ambiente.

25 29. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 13, en el que dicho oligómero etilénicamente insaturado copolimerizable es una resina alquídica modifica con ácidos grasos.

30 30. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según la reivindicación 29 que contiene además un iniciador de radicales libres y un agente secante de tipo sal metálica, en una cantidad eficaz para facilitar la descomposición de dicho iniciador de radicales libres.

35 31. El recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 30, en el que las sales metálicas solubles en aceite se emplean en combinación con sales metálicas insolubles convencionales.

40 32. Un proceso para fabricar el recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación de la reivindicación 10 que consiste en formar dicho compuesto (A) en presencia de dicho monómero u oligómero insaturado copolimerizable (B) y opcionalmente en presencia de un disolvente inerte.

45 33. Uso del recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 13 para la fabricación de un polímero, un recubrimiento, un adhesivo, una tinta o una resina fotosensible mediante la reticulación de dicho recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por exposición a la radiación.

50 34. Uso del recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación definido en una cualquiera de las reivindicaciones de 19 a 21 para fabricar un recubrimiento, un adhesivo, una tinta o una resina fotosensible, que consiste en exponer dicho recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible a una radiación suficiente para polimerice o reticule dicho recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación.

35. Uso del recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones de 21 a 27 para la reticulación dual.

55 36. Uso del recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones de 19 a 21 para el recubrimiento de un sustrato metálico, aplicando para ello un recubrimiento y reticulando dicho recubrimiento mediante la exposición de dicho recubrimiento a la radiación.

37. Uso según la reivindicación 36, que consiste además en exponer dicho recubrimiento al calor.

60 38. Uso según la reivindicación 36 ó 37, para fabricar un artículo metálico recubierto, que es capaz de resistir las condiciones de pasteurización y de autoclave sustancialmente sin degradación de dicho recubrimiento.

39. Uso del recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación definido en la reivindicación 21 para la fabricación de recubrimientos, tintas y adhesivos en polvo reticulables por radiación UV.

65 40. Uso según la reivindicación 39 para el recubrimiento de un sustrato, que consiste en aplicar sobre dicho sustrato el recubrimiento pulverulento sólido definido en la reivindicación 28 y reticularlo por exposición a la radiación y al calor.

## ES 2 324 389 T3

41. Uso del recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación definido en la reivindicación 29 ó 30 para la producción de recubrimientos con mejor adhesión sobre el sustrato.

5 42. Proceso para adherir sobre un sustrato el recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación definido en la reivindicación 29 ó 30, que consiste a) en recubrir el sustrato con dicho recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible reticulable por radiación y b) reticular dicho recubrimiento, adhesivo, tinta o resina fotosensible.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65