



430643

PATENTE DE INVENCION  
\*\*\*\*\*

Ref: Lo A 15 305-Sp.

Inv. No.: 6082; 6085//6090

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para la obtención de masas endurecibles por luz ultravioleta.

\*\*\*\*\*

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

\*\*\*\*\*

La invención se refiere a un procedimiento para preparar composiciones resinosas basadas en ésteres de ácido acrílico, o bien ácido metacrílico, polifuncionales, cuyas composiciones se pueden endurecer por luz ultravioleta y que endurecen en un tiempo muy breve.



5. La reacción de los glicidilésteres del bisfenol A con ácido acrílico conduce, como es sabido, a productos resinosos que por su contenido en grupos vinilo son capaces de reticular por polimerización radicalar. Tales sistemas se describen por ejemplo, en la patente británica 1.006.587 o en la patente US 3.317.465. Las soluciones de estos productos de reacción en monómeros de vinilo, tales como ésteres de ácido acrílico o de ácido metacrílico o también estireno, se emplean como resinas de oclada, que son muy apreciadas por su buena estabilidad a la saponificación.

10. El endurecimiento de estos productos se efectúa, como en las soluciones estirénicas de resinas de poliéster insaturado, mediante adición de peróxidos orgánicos y, en caso dado, aceleradores tales como, por ejemplo, sales de cobalto. También es conocido el dotar los productos de reacción de resinas epóxido y ácido acrílico, disueltos en ésteres de ácido acrílico, de un foto-iniciador y endurecerlo mediante reacción por luz ultravioleta. Estos productos se emplean, como se ha descrito en la publicación alemana DOS 2.126.419, como masa de relleno dental especial.

15. Si se intenta emplear los sistemas de esta clase como composición de revestimiento endurecedora bajo luz ultravioleta, tal y como se describe para las resinas de poliéster insaturada, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.694.149, se observa que su velocidad de reticulación, especialmente en presencia del oxígeno del aire, resulta demasiado reducida para su empleo en la práctica. Generalmente mantienen las capas delgadas de estas masas una superficie muy pegajosa.

20. Resulta por lo tanto sorprendente que de los productos de reacción de poliepóxidos con ácido acrílico o bien metacrílico, foto-iniciadores y monómeros polifuncionales especiales, se puedan obtener masas endurecedoras bajo la luz ultravioleta, que endurezcan en un pe

25.  
30.



ríodo de tiempo extremadamente corto, con superficie libre de pegajosidad, también en capa delgada, bajo las instalaciones de irradiación usuales en la práctica.

Objeto de la invención son, por lo tanto las mezclas endurecedoras bajo luz ultravioleta compuestas de

5.

A) 30 - 95% en peso de un producto de reacción de como mínimo un poliepóxido con más de un grupo epóxido por molécula, y ácido acrílico o bien metacrílico o sus mezclas, habiéndose empleado por un grupo epóxido aproximadamente 0,6 a 1 moles de grupos carboxilo.

10.

B) 5 - 70% en peso de un éster acrílico o metacrílico y

C) 0,2 - 20% en peso, referido a la suma de A y B, de un fotoiniciador usual,

15.

caracterizado porque el componente B) se compone de uno o varios ésteres de ácido tris- a hexaacrílico o tris- a hexa-metacrílico de alcoholes trihídricos a hexahídricos, o una mezcla de los mismos.

Objeto de la invención es, además, el empleo de estas mezclas como masas de revestimiento, recubrimiento e impregnación, así como aglutinantes para tintas de imprenta, endurecedoras bajo luz ultravioletas.

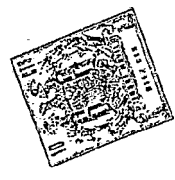
20.

Preferentemente se emplean como componente A) los productos de reacción en los cuales por un grupo epóxido corresponden 0,8 a 1 mol de grupos carboxilo. Asimismo tienen preferencia ulteriores productos de reacción de los poliepóxidos con ácido acrílico.

25.

La obtención del componente A) se efectúa según métodos conocidos por reacción del poliepóxido con ácido (met) acrílico, o de sus mezclas, por ejemplo, a 40 - 100°C y en caso dado en presencia de un 0,01 - 3% en peso, referido a epóxido + ácido, de catalizadores que aceleren la reacción, tales como por ejemplo, aminas terciarias, hidróxidos alcalinos sales alcalinas de ácidos carboxílicos orgánicos. (Véanse patentes US 2.456.408, 2.575.440 y 2.698.308).

30.

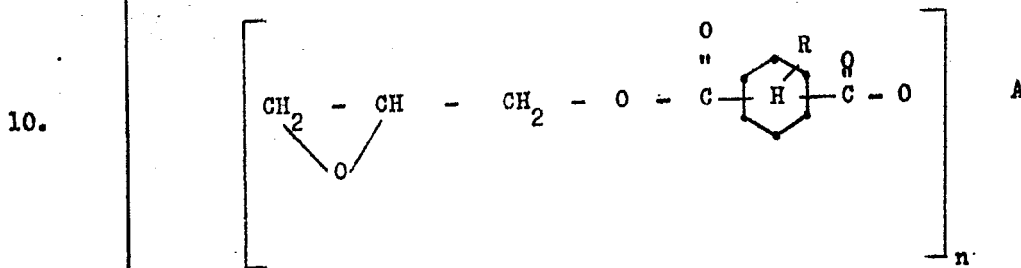


Bajo poliepóxidos se entienden en la presente solicitud — aquellos compuestos que contienen más de un grupo epóxidos (= 2,3 grupos epoxipropilo) por molécula, preferentemente 2 a 6, especialmente 2 a 3 grupos epóxido.

5. Los compuestos de poliepóxido a emplear pueden ser poliglicidil-ésteres de fenoles polivalentes, por ejemplo, de pirocatequina, resorcina, hidroquinona, de 4,4'-dihidroxi-difenilmetano, de 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilmetano, de 4,4'-dihidroxi-difenildimetilmetano (bisfenol A), de 4,4'-dihidroxi-difenilmetilmetano, de 4,4'-dihidroxi-difenilciclohexano, de 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilpropano, de 4,4'-dihidroxi-difenilo, de 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona, de tris-(4-hidroxifenil)-metano, de los productos de cloración y bromación de los difenoles anteriormente mencionados, especialmente de bifenol A; de novolacas (es decir, de productos de reacción de fenoles mono- o polivalentes con aldehidos, especialmente formaldehido, en presencia de catalizadores ácidos) de difenoles que se obtuvieron por esterificación de 2 moles de la sal sódica de un ácido oxicarboxílico aromático con 1 mol de un dihalógeno alcano o dihalógeno-dialquiléter (véase patente británica 1.017.612), de polifenoles que se obtuvieron por condensación de fenoles y halógeno parafina de cadena larga, conteniendo como mínimo 2 átomos de halógeno (véase patente británica 1.024.288).
10. Sean mencionados, además, los éteres glicídlicos de alcoholes polivalentes, por ejemplo, de 1,4-butandiol, 1,4-butendiol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita y polietilenglicoles. De ulterior interés son el isocianurato de triglicídilo, N,N'-diepóxipropiloxamida, poliglicidil-ésteres de tioles polivalentes, tales como por ejemplo de bis-mercapto-metilbenceno, diglicidil-trimetiltrisulfona.
15. Además entran en consideración: los ésteres de glicídilo de ácidos carboxílicos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos, polivalentes, por ejemplo, ftalato de diglicídilo, tereftalato de diglicídilo
- 20.
- 25.
- 30.



5. lo, tetrahidroftalato de diglicidilo, adipato de diglicidilo, hexahidroftalato de diglicidilo que, en caso dado, pueden estar sustituidos por grupos metilo y los ésteres de glicidilo de los productos de reacción de 1 mol de un anhídrido dicarboxílico, aromático o cicloalifático, con 1/2 mol de un diol o bien 1/n moles de un poliol con n grupos hidroxilo, tales como carboxilatos de glicidilo de fórmula general.



15. donde A significa un resto como mínimo divalente de un hidrocarburo alifático, en caso dado interrumpido por oxígeno y/o anillos cicloalifáticos o el resto divalente de un hidrocarburo cicloalifático, R significa hidrógeno o restos alquilo con 1 - 3 átomos de carbono y n representa un número entre 2 a 6, ó las mezclas de los carboxilatos de glicidilo de la fórmula general indicada.

20. (Véase patente británica 1.220.702).

25. Preferentemente se emplean para el procedimiento de la presente invención los siguientes compuestos poliepóxidos o sus mezclas: poliglicidiléteres de fenoles polivalentes, especialmente de bisfenol A; poliglicidilésteres de ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos, especialmente hexahidroftalato de diglicidilo y poliepóxidos del producto de reacción de moles de anhídrido hexahidroftálico y 1 mol de un poliol con n grupos hidroxilo (n = número entero de 2-6), especialmente de 3 moles de anhídrido hexahidroftálico y 1 mol de 1,1,1-trimetilolpropano.

30. Tienen especial preferencia los ésteres de poliglicidilo de



ácidos carboxílicos hidroaromáticos (cicloalifáticos).

5. Como componente B) se emplean los productos de esterificación de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y compuestos polihidroxi con 3 a 6 grupos OH, por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, trimetilohexano, hexantriol-1,3,6, sorbitol, manitol. Estos se pueden obtener por esterificación azeotrópica, procesos de reesterificación o por reacción de los mencionados compuestos polihidroxi con haluros de ácido acrílico y/o ácido metacrílico según procedimientos conocidos, (por ejemplo, según la patente británica 423.790, 10. o la publicación alemana DAS 1.267.547). Compuestos preferentes del componente B son triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritrita y tetracrilato de pentaeritrita.

15. La combinación según la presente invención de los componentes A con B se puede lograr mediante simple mezcla de ambos componentes. También pueden sin embargo ventajosa una reacción de la resina epóxi, según uno de los procedimientos conocidos, con el ácido carboxílico insaturado en presencia del componente B. Este proceder permite también la reacción de resinas epoxi de mayor viscosidad a las masas de resina de la presente invención. La reacción se puede efectuar, por 20. ejemplo, a 40 a 100°C y, en caso dado, en presencia de unos 0,01 - 10% en peso, referido al epóxido más ácido de catalizadores, tales como -terc-aminas, hidróxidos alcalinos, sales alcalinas de ácidos carboxílicos orgánicos (véase patente US 2.456.408, 2.575.440 y 2.698.308).

25. Como fotoiniciadores son adecuados los compuestos empleados usualmente, por ejemplo, benzofenona, así como en general los compuestos ceto aromáticos que se derivan de la benzofenona, tales como alquil benzofenona, benzofenonas halógeno-metiladas, según la publicación alemana DOS 1.949.010, cetona de Michlers, antrona, benzofenonas halogenadas. También son adecuadas la benzoina y sus derivados, tales como 30. según las publicaciones alemanas DOS 1.769.168, 1.769.853, 1.769.854,

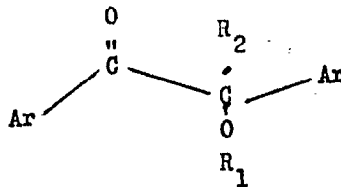


1.807.297, 1.807.301, 1.919.678 y la publicación alemana DAS 1.694.149. Fotoiniciadores asimismo eficaces son la antraquinona y numerosos de sus derivados, por ejemplo,  $\beta$ -metil-antraquinona, terc-butil-antraqui nona y éster de ácido antraquinóncarboxílico, asimismo los ésteres de oxima según la publicación alemana DOS 1.795.089.

5.

Tienen especial preferencia los derivados de benzina de fórmula:

10.



— donde Ar significa un resto aromático insustituido o sustituido por alquilo, alcoxi, halógeno;

15.

$R_1$  significa un resto alquilo recto o ramificado con 1 - 12 átomos de carbono, cicloalquilo, tal como ciclohexilo, tetrahidropiraniolo, 1-metoxietilo;

20.

$R_2$  significa alilo, bencilo, en caso dado sustituido por halógeno, o el resto  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X}$ , donde X significa CN,  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{COOR}_3$  y

$R_3$  significa H, alquilo inferior con 1 - 10 átomos de carbono. Preferentemente, Ar significa fenilo,

$R_1$  es un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 - 4 átomos de carbono y

25.

$R_2$  significa alilo o el resto  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X}$ , donde X significa CN y  $\text{COOR}_3$ , donde

$R_3$  significa alquilo con 1 - 4 átomos de carbono.

30.

Compuestos adecuados de este tipo son, por ejemplo, los siguientes:  $\alpha$ -alilbenzoimetiléter,  $\alpha$ -alilbenzoisopropiléter,  $\alpha$ -alilbenzoetiléter,  $\alpha$ -alilbenzoibutiléter,  $\alpha$ -alilbenzoipropiléter,  $\alpha$ -alilbenzoioctiléter,  $\alpha$ -alilbenzoindodeciléter,  $\alpha$ -bencilben



- zoinmetiléter,  $\alpha$  -bencilbenzoinetiléter,  $\alpha$  -bencilbenzoinpropiléter,  
 $\alpha$  -bencilbenzoinisopropiléter,  $\alpha$  -benzilbenzoinbutiléter,  $\alpha$  -(2-  
-cianetil)-benzoinmetiléter,  $\alpha$  -(2-cianetil)-benzoinetiléter,  $\alpha$  -(2-  
5.  $\alpha$  -(2-cianetil)-benzoinpropiléter,  $\alpha$  -(2-cianetil)-benzoinisopropiléter,  
 $\alpha$  -(2-cianetil)-benzoinbutiléter,  $\alpha$  -(2-cianetil)-benzoinisobutiléter,  
ter,  $\alpha$  -(2-cianetil)-benzoinhexiléter,  $\alpha$  -(2-cianetil)-benzoinocti-  
léter,  $\alpha$  -(2-cianetil)-benzoin-dodeciléter,  $\alpha$  -(2-cianetil)-benzoiniso-  
oetiléter,  $\alpha$  -(2-carboxietil)-benzoinmetiléter,  $\alpha$  -(2-carboxietil)-  
10. -benzoinetiléter,  $\alpha$  -(2-carboxietil)-benzoinpropiléter,  $\alpha$  -(2-carboxie-  
til)-benzoinisopropiléter,  $\alpha$  -(2-carboxietil)-benzoinbutiléter,  $\alpha$  -(2-  
-carboxietil)-benzoinisobutiléter,  $\alpha$  -(2-carboxietil)-benzoinhexiléter,  
ter,  $\alpha$  -(2-carboxietil)-benzoinoctiléter,  $\alpha$  -(2-carboxietil)-benzoin-  
dodeciléter,  $\alpha$  -(2-carboxietil)-benzoinisooetiléter,  $\alpha$  -(2-carbometo-  
xiletil)-benzoinmetiléter,  $\alpha$  -(2-carbometoxiletil)-benzoinmetiléter,  
15.  $\alpha$  -(2-carbometoxiletil)-benzoinpropiléter,  $\alpha$  -(2-carbometoxiletil)-  
-benzoinisopropiléter,  $\alpha$  -(2-carbometoxiletil)-benzoinbutiléter,  $\alpha$  -  
-(2-carbometoxiletil)-benzoinisobutiléter,  $\alpha$  -(2-carbometoxiletil)-  
-benzoinhexiléter,  $\alpha$  -(2-carbometoxiletil)-benzoinoctiléter,  $\alpha$  -(2-car-  
bometoxiletil)-benzoin-dodeciléter,  $\alpha$  -(2-carbometoxiletil)-benzoiniso-  
20. oetiléter,  $\alpha$  -(2-carbometoxiletil)-benzoinmetiléter,  $\alpha$  -(2-carbometoxie-  
til)-benzoinetiléter,  $\alpha$  -(2-carbometoxietil)-benzoinpropiléter,  $\alpha$  -(2-  
-carbometoxietil)-benzoinisopropiléter,  $\alpha$  -(2-carbometoxietil)-benzoin-  
butiléter,  $\alpha$  -(2-carbometoxietil)-benzoinisobutiléter,  $\alpha$  -(2-carbometo-  
xietil)-benzoinhexiléter,  $\alpha$  -(2-carbometoxietil)-benzoinoctiléter,  $\alpha$   
25. -(2-carbometoxietil)-benzoin-dodeciléter,  $\alpha$  -(2-carbometoxietil)-benzoini-  
sooetiléter,  $\alpha$  -(2-carbopropoxietil)-benzoinmetiléter,  $\alpha$  -(2-carbopro-  
poxietil)-benzoinetiléter,  $\alpha$  -(2-carbopropoxietil)-benzoinpropiléter,  
 $\alpha$  -(2-carbopropoxietil)-benzoinisopropiléter,  $\alpha$  -(2-carbopropoxietil)-  
-benzoinbutiléter,  $\alpha$  -(2-carbopropoxietil)-benzoinisobutiléter,  $\alpha$  -(2-  
30. -carbopropoxietil)-benzoinhexiléter,  $\alpha$  -(2-carbopropoxietil)-benzoino-



5. tiléter,  $\alpha$  -(2-carboxipropoxietil)-benzoindodeciléter,  $\alpha$  -(2-carbopro-  
poxietil)-benzoinisooctiléter,  $\alpha$  -(2-carbo-n-butoxietil)-benzoinmeti-  
léter,  $\alpha$  -(2-carbo-n-butoxietil)-benzoinetiléter,  $\alpha$  -(2-carbo-n-buto-  
xietil)-benzoinpropiléter,  $\alpha$  -(2-carbo-n-butoxietil)-benzoinisopropi-  
léter,  $\alpha$  -(2-carbo-n-butoxietil)-benzoinbutiléter,  $\alpha$  -(2-carbo-n-bu-  
toxietil)-benzoinisobutiléter,  $\alpha$  -(2-carbo-n-butoxietil)-benzoinhexi-  
léter,  $\alpha$  -(2-carbo-n-butoxietil)-benzoinoetiléter,  $\alpha$  -(2-carbo-n-bu-  
toxietil)-benzoindodeciléter,  $\alpha$  -(2-carbo-n-butoxietil)-benzoinisoo-  
ctiléter,  $\alpha$  -(2-carboisooctoxietil)-benzoinmetiléter,  $\alpha$  -(2-carboisoo-  
10. ctiléter)-benzoinetiléter,  $\alpha$  -(2-carboisooctoxietil)-benzoinpropilé-  
ter,  $\alpha$  -(2-carboisooctiletel)-benzoinisopropiléter,  $\alpha$  -(2-carboisoo-  
toxietil)-benzoinbutiléter,  $\alpha$  -(2-carboisooctoxietil)-benzoinisobuti-  
léter,  $\alpha$  -(2-carboisooctoxietil)-benzoinhexiléter,  $\alpha$  -(2-carboisoo-  
toxietil)-benzoinoetiléter,  $\alpha$  -(2-carboisooctoxietil)-benzoindodecilé-  
15. ter,  $\alpha$  -(2-carboisooctoxietil)-benzoinisooctiléter,  $\alpha$  -(2-carbonami-  
doetil)-benzoinmetiléter,  $\alpha$  -(2-cianetil)-benzointetrahidropiranilé-  
ter,  $\alpha$  -(2-cianetil)-benzoin-(1-metoxietiléter),  $\alpha$  -(2-carbometoxie-  
til)-benzointetrahidropiraniléter,  $\alpha$  -(2-carboetoxietil)-benzoin-(1-  
-metoxietiléter),  $\alpha$  -(2-carbo-n-butoxietil)-benzointetrahidropiranilé-  
20. ter,  $\alpha$  -(2-carboisooctoxietil)-benzointetrahidropiraniléter.

Mediante el empleo de estos derivados de benzoina -susti-  
tuidos especiales, como fotoiniciadores, se logra sorprendentemente  
la obtención de mezclas endurecedoras bajo luz ultravioleta a base de  
ésteres de ácido acrílico polifuncionales que, con máxima reactividad  
25. bajo los efectos de la luz ultravioleta, muestran una capacidad de al-  
macenamiento prácticamente ilimitada bajo oscuridad. El empleo de los  
derivados de benzoina, especialmente de los benzoinéteres, como fotoi-  
niciadores es conocida y se ha descrito detalladamente en la literatu-  
ra, (por ejemplo H.G. Heine H.-J. Rosenkranz, H. Rudolph, Angew. Che-  
30. mie 84, 1.032 -1.036, 1.972). También es conocido sin embargo el hecho



5. de que en el pasado se han efectuado numerosos ensayos para mejorar - la capacidad el almacenamiento tan insatisfactoria de los sistemas - compuestos de resina polimerizables que llevan monómeros de vinilo y derivados de benzoina como fotoiniciadores, por estabilizadores (DT- AS 1.902.930) o por selección de determinados derivados de benzoina. Especialmente en el sistema ampliamente conocido en la industria de las lacas, compuesto de resina de poliéster insaturado y estireno, se pudo encontrar una solución satisfactoria al problema de la estabilidad al almacenamiento bajo oscuridad mediante el empleo de benzoin-  
10. -éster secundario (publicación alemana DAS 1.694.149). También los derivados de benzoina empleados preferente en la invención se caracteri- zan, en las resinas de poliéster insaturadas endurecedoras bajo luz - ultravioleta, por una buena estabilidad al almacenamiento bajo oscuri- dad (véase patente US 3.607.693).

15. Para el presente sistema de resina endurecedor bajo luz ul- travioleta, compuesto de resina epóxi modificada por ácido acrílico y ésteres de ácido acrílico polifuncionales no se ha podido hallar has- ta ahora un fotoiniciador a base de benzoina que diera mezclas que - fuesen siquiera limitadamente almacenables bajo oscuridad.

20. Los derivados de benzoina que se pueden emplear en las resi- nas de poliéster insaturada para mezclas almacenables, por ejemplo, - los benzoineteres de alcoholes secundarios, originan en el presente - sistema de resina altamente reactivo, ya en el plazo de pocas horas, almacenando a 60°C o bien después de almacenar durante 1 día a tempe-  
25. ratura ambiente, una gelificación total. Este sistema es, con respec- to a su tendencia a la polimerización, en un múltiplo más reactivo - que, por ejemplo, los ésteres de ácido acrílico monofuncionales o las resinas de poliéster insaturada.

30. Por lo tanto era sorprendente, y no se podía preveer, que - al emplear los benzoineteres  $\alpha$ -alquilados como fotoiniciadores en es



te sistema de resina no se apreciase ninguna influenciación en la capacidad de almacenamiento bajo oscuridad. Al mismo tiempo disponen los fotoiniciadores de una reactividad excelente, en ninguna forma reducida en comparación con los derivados de benzofina conocidos.

5. Masas de revestimiento altamente reactivas, estables al almacenamiento, con esta reactividad y para las mismas finalidades de empleo, hasta ahora solamente se podía obtener empleando una mezcla de fotoiniciador compuesta de benzofenona o bencilo y cetona de Michlers. Indicaciones correspondientes figuran, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 2.345.624. Una mezcla de iniciadores de estas conduce, sin embargo, al endurecer bajo luz ultravioleta, a unos revestimientos fuertemente teñidos de amarillo, por lo que su margen de aplicación está muy limitado.

10. Los fotoiniciadores mencionados, que según la finalidad de empleo de las masas de la presente invención se pueden emplear en cantidades entre 0,2 y 20% en peso, preferentemente 1 - 5% en peso, referido a los componentes A + B, se pueden emplear como sustancias individuales o, como es frecuentemente ventajoso debido a los efectos sinérgicos, también como combinación entre sí.

15. Frecuentemente puede ser conveniente el emplear ulteriores aditivos bien sea para mejorar las propiedades formadoras de películas de las masas de resina o también para obtener una superficie de las capas resistentes a los arañazos. Así, es posible una mezcla con otros tipos de resinas, por ejemplo, con resinas de poliéster saturadas o insaturadas. Preferentemente se emplean las resinas en cantidades en un 1 - 50% en peso, referido a los componentes A + B. En principio se deberán emplear sin embargo solo aquellas resinas, y limitar su cantidad, de manera que no se presente una influenciación de la reactividad. Son adecuadas las resinas de laca usuales en la industria de las lacas que se describen en la tabla de materias primas para la-
- 20.
- 25.
- 30.



oas por E. Karsten, 5ª edición Curt R. Vincentz Verlag, Hannover, 1.972, páginas 74 - 106, 195 - 258, 267 - 293, 335 - 347, 357 - 366.

5. Aditivos ventajosos, que pueden conducir a un ulterior aumento de la reactividad, son determinadas aminas terciarias, tales como por ejemplo, trietilamina y trietanolamina. Una eficacia similar la tiene la adición de compuestos mercapto, tales como dodecilmercaptano, éster de ácido tioglicólico, tiofenol, o mercaptoetanol. Las sustancias mencionadas se emplean preferentemente en cantidades de 0 a 5% en peso, referido a los componentes A + B.

10. Como todos los sistemas capacitados para la polimerización de vinilo precisan las masas de resina de la presente invención, para lograr una mayor estabilidad al almacenamiento, la adición de inhibidores de la polimerización. Compuestos adecuados, y conocidos a los especialistas, son los fenoles tales como por ejemplo hidroquinona, toluhidroquinona, di-terc.-butil-p-cresol, monometiléter de hidroquinona, pero también fenotiazina o los compuestos de cobre. La cantidad a agregar depende de la estabilización deseada, así como de la pérdida en reactividad tolerable que frecuentemente se presenta debido a la adición de los estabilizadores. Series de concentración, a realizar en cada caso concentraciones de estabilizador alternantes, informan sobre la clase y cantidad óptima del estabilizador. Los aditivos oscilan por regla general entre 0,001 y 0,5% en peso, referido a los componentes A + B.

25. Como fuente de rayos para la realización de la fotopolimerización se pueden emplear irradiadores artificiales cuya emisión se encuentre en la zona de los 1.500 - 5.000 Å, preferentemente 3.000 - 4.000 Å. Son ventajosas las lámparas de vapor de mercurio, de xenón y de tungsteno, especialmente los irradiadores de alta presión de mercurio. Por regla general se pueden endurecer a una película capas con un espesor entre 1 y 500  $\mu$  ( $1 \mu = 10^{-3}$  mm) en menos de 1 segundo -

30.

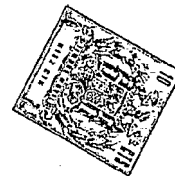


si se irradian con la luz de una lámpara de alta presión de mercurio con una separación de 10 cm. por ejemplo, del tipo HTQ-7 de la firma Philips.

5. Esta propiedad hace que los productos sean especialmente adecuados como aglutinantes para las tintas de impresión que endurecen bajo luz ultravioleta, ya que aquí es importante alcanzar muy rápidamente una superficie seca libre de pegajosidad. Los aditivos aquí usuales, tales como aceites de parafina, cera de polietileno, ácido silícico, talco, creta, espato ligero y pesado, así como los pigmentos usuales en el ramo de las tintas de impresión, pueden ser empleados sin más. Pigmentos típicos son, por ejemplo, los pigmentos orgánicos de la serie azoica (véase Ullmanns Enzyklopädie der Techn. Chemie, tomo 13, página 809), pigmentos de ftalocianina, colorantes de antraquinona (véase Ullmann Enzyklopädie der techn. Chemie, tomo 13, 1.952, página 693) y los pigmentos de quinacridona, pigmentos inorgánicos, tales como dióxido de titanio, pigmentos de óxidos de hierro, de cadmio, de cromo y de zinc, así como hollín.
- 10.
- 15.

20. Otros terrenos de aplicación para las masas de resinas endurecedoras bajo luz ultravioleta de la presente invención son los recubrimientos, impregnaciones y revestimientos sobre madera, papel, y cartonajes, cuero, materiales sintéticos, textiles, pero también como recubrimientos y revestimientos sobre materiales cerámicos y metales. Como procedimiento de aplicación entran en consideración los métodos usuales en la industria de las lacas, tales como riego, pulverización, laminación y aplicación a rasqueta. En tales aplicaciones pudiera ser en caso dado necesario agregar disolvente para adaptar la viscosidad, por ejemplo, los disolventes de éster, cetona o aromáticos usuales. Asimismo se pueden agregar monómeros de vinilo tales como acrilatos o metacrilatos o estireno.
- 25.

30. En los ejemplos siguientes se representan para explicar la



invención algunas formas de ejecución típicas.

EJEMPLO 1

5. 340 partes en peso de bisfenol A-bis-glicidiléter (equivalente epóxido 190) se mezclaron con 115 partes en peso de ácido acrílico, 5 partes en peso de estearato sódico y 0,05 partes en peso de hidroquinónmonometiléter y se calentó durante 15 horas bajo agitación a 60°C. Después de este tiempo tenía la mezcla un índice de acidez (SZ) de 7. Se agregaron 235 partes en peso de triacrilato de trimetilolpropano, 35 partes en peso de cloruro p-benzoilbenzílico y 14 partes en peso de trietanolamina y toda la mezcla se homogenizó bien. Se obtuvo una mezcla de resina con una viscosidad de 320 Poise (20°C), medido en el viscosímetro rotativo de Agfa.

10. La mezcla se aplicó con un revestidor manual "Handcoater" - como capa de unos 100 µ de espesor sobre papel y a continuación se condujo con una separación de 10 cm. por debajo de una lámpara de alta presión de mercurio del tipo HTQ-7 (Philips).

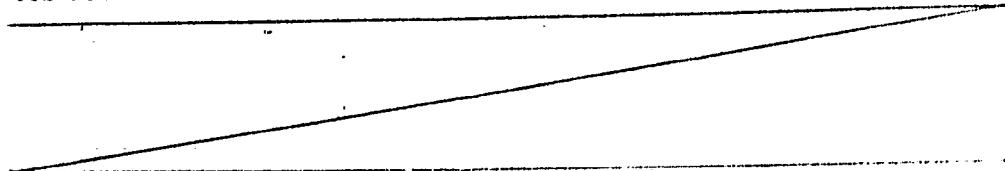
15. Después de un tiempo de exposición de 0,7 segundos se obtuvo un revestimiento sólido libre de pegajosidad.

EJEMPLO 2

20. 300 partes en peso de hexahidroftalato de diglicidilo (equivalente epóxido 175), 120 partes en peso de ácido, acrílico, 5 partes en peso de estearato sódico, 0,1 partes en peso de hidroquinónmonometiléter y 200 partes en peso de triacrilato de trimetilolpropano se mezclaron y bajo agitación se calentó durante 20 horas a 60°C. Después de ese tiempo el índice de acidez había bajado a 3.

25. En cada caso a 100 partes en peso de la mezcla de presente invención se agregaron 2 partes en peso de mercaptoetanol y los siguientes fotoiniciadores en las cantidades indicadas.

30.





T A B L A

Tiempo de endurecimiento de una capa de unos 100 de espesor  
bajo una lámpara de alta presión de mercurio (HTQ, Philips) -  
a una separación de 10 cm.

			Segundos
3	Partes en peso	Cloruro-p-ben- zoylbenzalico.	0,4
3	" " "	Benzophenona	0,8
3	" " "	Benzophenona +	
1,5	" " "	Cetona de Michlers	0,3
3	" " "	tert. Butylan- thraquinona	0,4
3	" " "	Benzoinisopro- pylether	0,6



EJEMPLO 3

5. 340 partes en peso de bisfenol A-bis-glicidiléter (equivalente epóxido 190), 200 partes en peso de triacrilato de pentaeritrita, 115 partes en peso de ácido acrílico, 5 partes en peso de estearato só dico y 0,05 partes en peso de hidroquinónmonometiléter se mezclaron y bajo agitación se calentó durante 15 horas a 60°C. La mezcla tenía, -
10. después de ese tiempo, un índice de acidez de 13. 100 partes en peso de la resina se mezclaron con 5 partes en peso de trietanolamina y 3 partes en peso de benzofenona y se aplicó en una capa de unos 20  $\mu$  de espesor sobre cartonaje impreso. Después de un tiempo de exposición de 0,5 segundos con una lámpara de alta presión de mercurio (HTQ-7, Philips), separada 10 cm., se obtuvo un revestimiento libre de pegajosidad, totalmente resistente al disolvente, con muy buen brillo.

EJEMPLO 4

15. 100 partes en peso de la mezcla de resina del ejemplo 2 se mezclaron con 2 partes en peso de trietanolamina, 3 partes en peso de benzofenona y 0,5 partes en peso de cetona de Michlers.

20. Esta composición endurecedora bajo luz ultravioleta no presentó, bajo una temperatura de almacenamiento aumentada a 60°C, bajo exclusión de luz, tampoco después de 10 días signo alguno de gelificación. La exposición de una capa de 100  $\mu$  de espesor, análogo al ejemplo 2, dió un revestimiento libre de pegajosidad después de 0,2 segundos.

EJEMPLO 5

25. 3,2 partes en peso de la mezcla del ejemplo 4 se frotó en un tren de 3 cilindros con 0,8 partes en peso de un colorante de pigmento azul (Colour Index, pigment blue 15) y 0,05 partes en peso de aerosil. Se obtuvo una tinta de impresión que con una prensa de alta presión (prensa rápida tipo Heidelberg) se podía imprimir sin problema alguno. Conduciendo las impresiones por debajo de una lámpara de alta presión de mercurio (HTQ-7, Philips), separada 4 cm., bastó un tiempo
30. de exposición de 0,1 segundos para lograr un secado libre de pegajosidad.



dad. Las impresiones tenían buena resistencia a la abrasión y buen brillo.

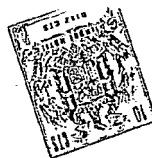
EJEMPLO 6

5. 304 partes en peso de bisfenol A-bis-glicidiléter (equivalente epóxido 190), 200 partes en peso de tetraacrilato de pentaeritrita, 115 partes en peso de ácido acrílico, 5 partes en peso de estearato sódico y 0,05 partes en peso de hidroquinónmonometiléter se mezclaron y bajo agitación se calentó durante 15 horas a 60°C. La mezcla tenía, después de este período de tiempo, un índice de acidez de 13.
10. 100 partes en peso de la resina se mezclaron con 5 partes en peso de trietanol amina y 3 partes en peso de benzofenona y se aplicó en una capa de unos 30  $\mu$  de espesor sobre una placa de madera de haya. Después de un período de exposición de 0,3 segundos con una lámpara de alta presión de mercurio (HTQ-7, Philips), separada 10 cm., se obtuvo un revestimiento libre de pegajosidad, totalmente resistente a los disolventes de muy buen brillo.

EJEMPLO 7

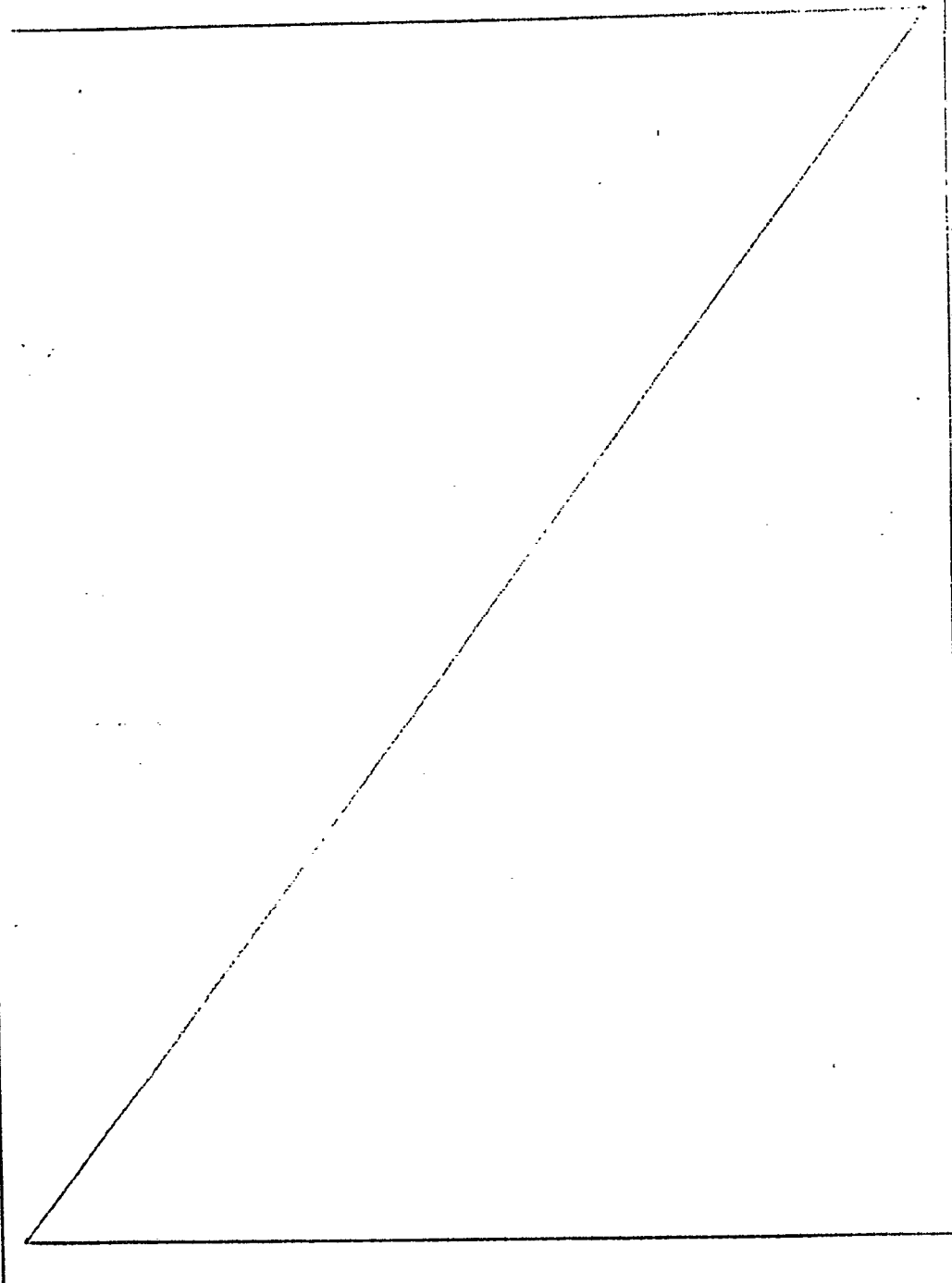
20. 340 partes en peso de bisfenol A-bis-glicidiléter (equivalente epóxido 190) se mezclaron con 115 partes en peso de ácido acrílico, 5 partes en peso de estearato sódico y 0,05 partes en peso de hidroquinónmonometiléter y se calentó durante 15 horas bajo agitación a 60°C. Después de este período de tiempo tenía la mezcla un índice de acidez de 7. Se agregaron 235 partes en peso de triacrilato de trimetilolpropano y toda la mezcla se homogenizó bien. Se obtuvo una mezcla de resina con una viscosidad de 390 Pdse (20°C) medido en el viscosímetro de rotación Agfa.

25. A esta mezcla se agregaron los fotoiniciadores y aceleradores mencionados en la tabla I se disolvieron allí bajo ligero calentamiento. Con un "Handcoater" se aplicaron capas de 100  $\mu$  de espesor sobre papel blanco y éste se irradió a continuación con una lámpara de alta
- 30.



presión de mercurio del tipo HTQ-7 (Philips) desde una separación de 10 cm. Los tiempos indicados en la tabla I indican el tiempo de exposición necesario para logra un endurecimiento de la película libre de aglutinación.

5.



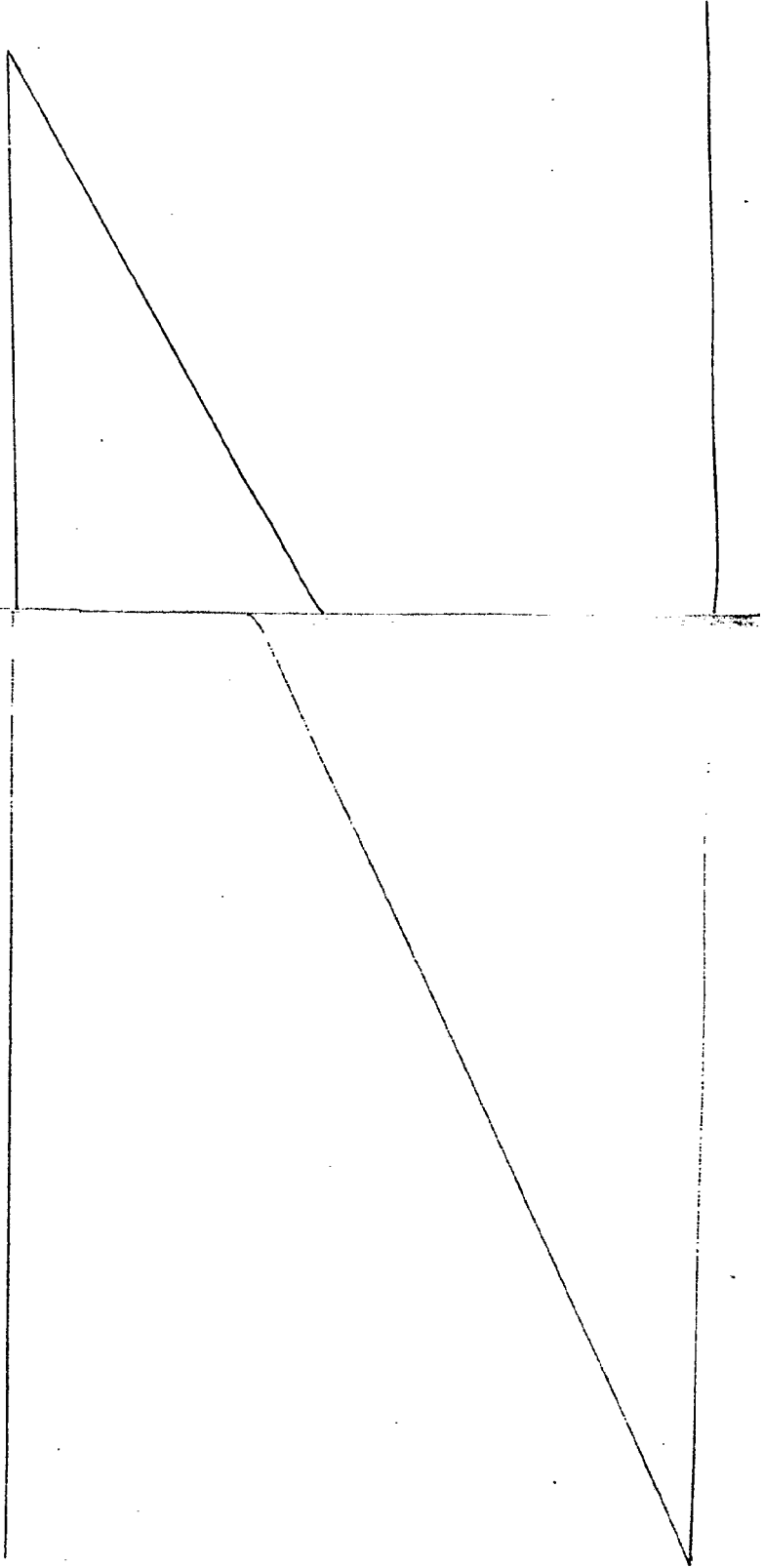
T A B L A I

Cantidad adicionada en % en peso

Iniciador

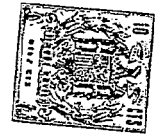
Tiempo de exposición en segundos

$\alpha$ -Benzilbenzoinmetileter	5	2
$\alpha$ -( $\beta$ -Cianoetil)-benzoincyclohexyleter	5	2
$\alpha$ -( $\beta$ -Cianoetil)-Benzoinmetileter	5	1,5
$\alpha$ -( $\beta$ -Cianoetil)-benzoinisopropyleter	5	2
$\alpha$ -Allylbenzoinisopropyleter	5	0,6
$\alpha$ -( $\beta$ -Carbetoxyetil)-benzoinetileter	5	0,5
$\alpha$ -Benzylbenzoinmetileter	5	
+ Trietanolamina	2	0,3
$\alpha$ -( $\beta$ -Cianoetil)-benzoinetileter	5	
+ Trietanolamina	2	0,1



T A B L A I

<u>Iniciador</u>	<u>Cantidad adicional en % en peso</u>
$\alpha$ -Benzilbenzoinmetileter	5
$\alpha$ -( $\beta$ -Cyanoetil)-benzoincyclohexyleter	5
$\alpha$ -( $\beta$ -Cyanoetil)-Benzoinetileter	5
$\alpha$ -( $\beta$ -Cyanoetil)-benzoinisoproyleter	5
$\alpha$ -Allylbenzoinisoproyleter	5
$\alpha$ -( $\beta$ -Carbetoxyetil)-benzoinetileter	5
$\alpha$ -Benzylbenzoinmetileter	5
+ Trietanolamina	2
$\alpha$ -( $\beta$ -Cyanoetil)-benzoinetileter	5
+ Trietanolamina	2



Tiempo de exposición  
en segundos

2

2

1,5

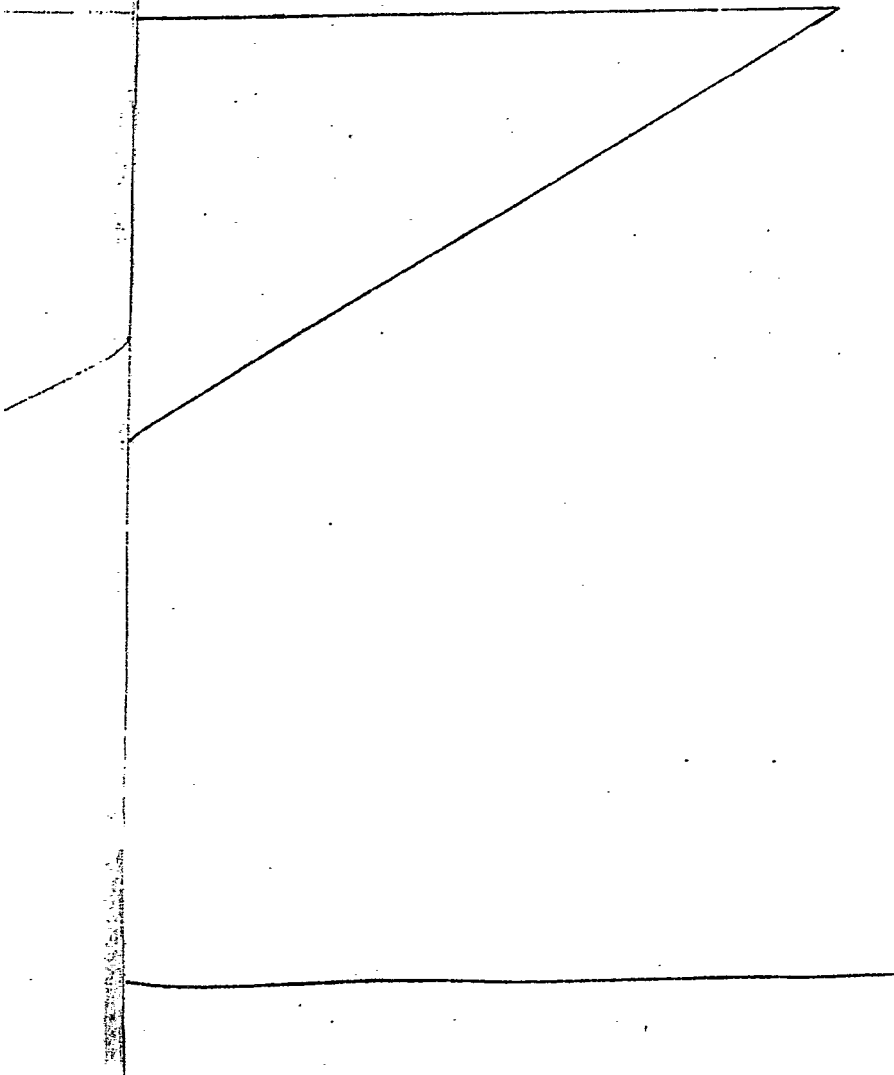
2

0,6

0,5

0,3

0,1





Todas las mezclas basadas en la tabla I se sometieron a un almacenamiento dificultado bajo una temperatura más elevada a 60° C. Tampoco después de 4 semanas de almacenamiento mostraron las muestras modificación alguna.

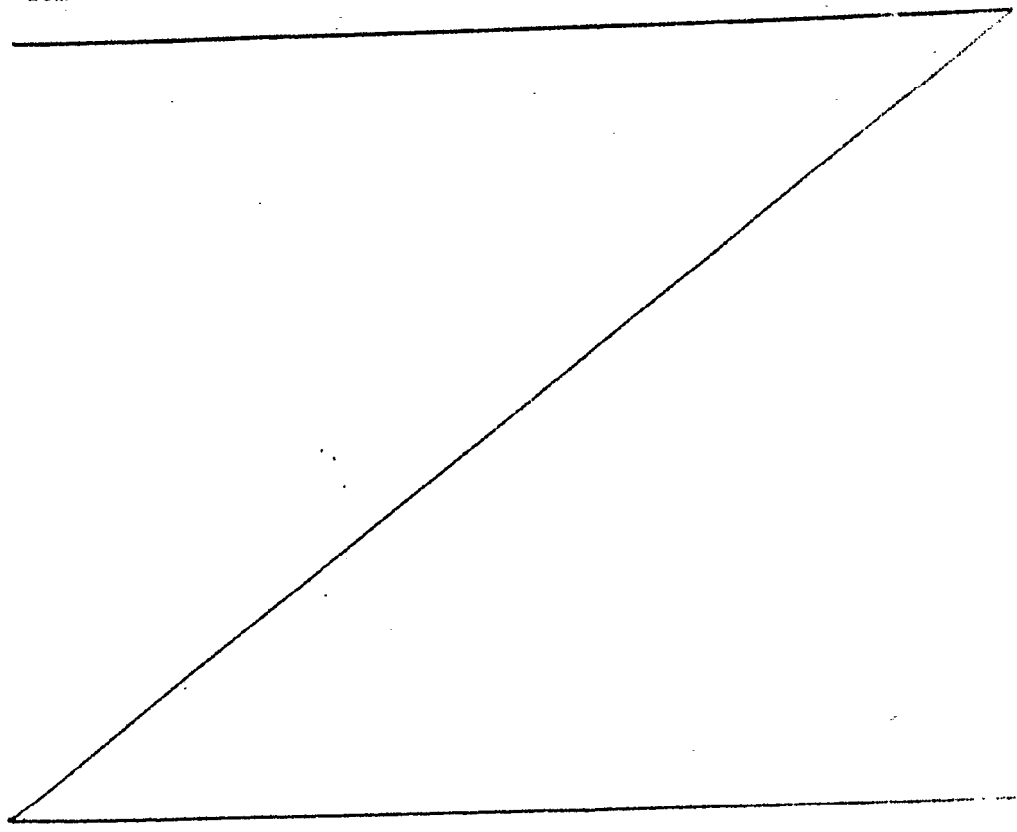
5.

EJEMPLO 8

10.

300 partes en peso de hexahidroftalato de diglicidilo (equivalente epóxido 175) 120 partes en peso de ácido acrílico, 5 partes en peso de estearato sódico, 0,1 partes en peso de hidroquinón-monometiléter y 200 partes en peso de triacrilato de trimetilolpropano - se mezclaron y bajo agitación se calentó durante 20 horas a 60° C. Después de este período de tiempo había bajado el índice de acidez a 3. Algunas muestras de esta resina se mezclaron, en cada caso, con un 3% en peso de los fotoiniciadores mencionados en la tabla 2, como indicado bajo el ejemplo 1, se comprobó su tiempo de endurecimiento y se sometieron a un almacenamiento dificultado bajo oscuridad a 60° C.

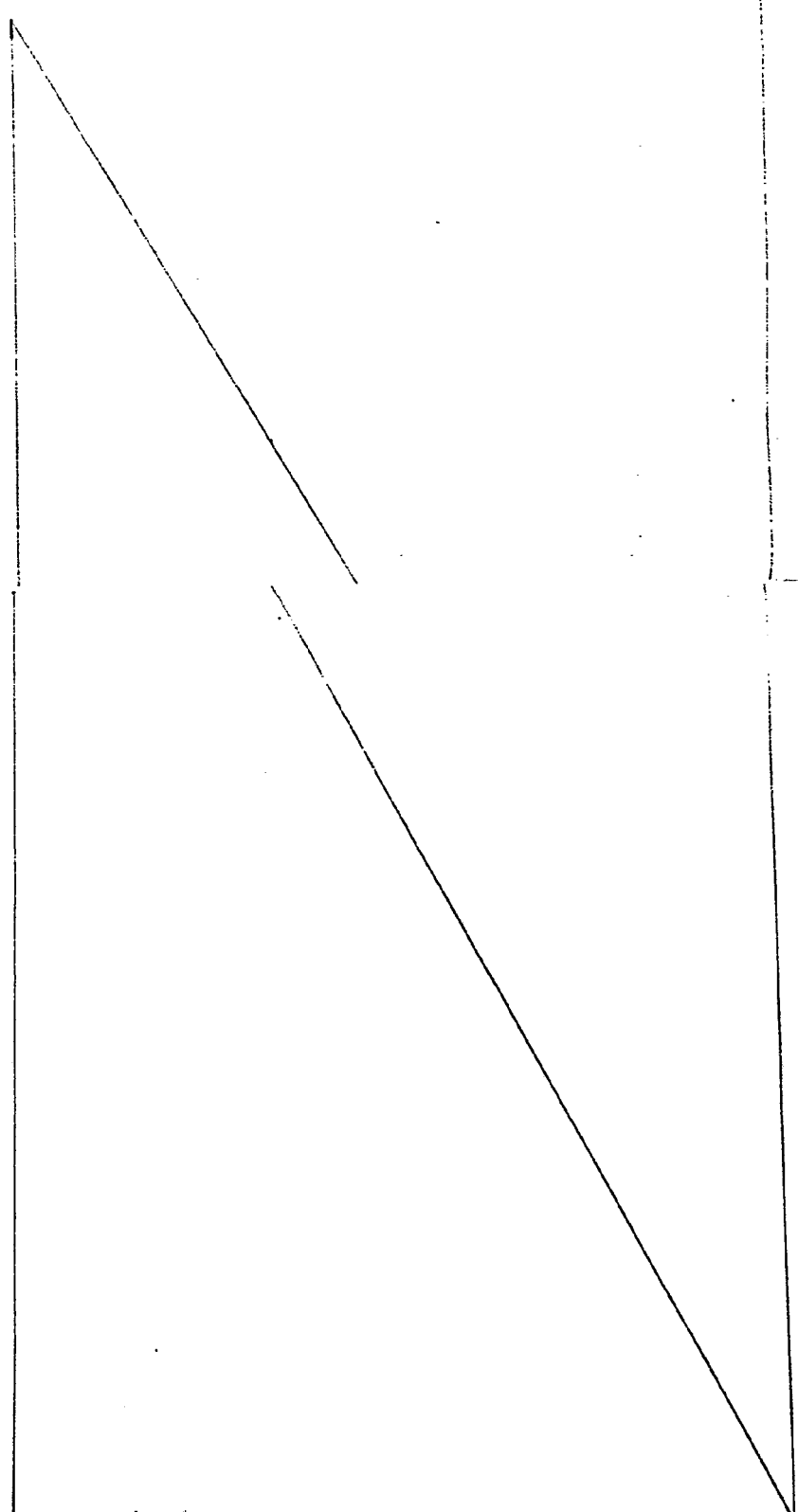
15.





T A B L A 2

Iniciador	Tiempo de exposición en segundos	Tiempos de almacenamiento bajo oscuridad a 60°C
$\alpha$ -Benzylbenzoinmetileter	4	4 semanas
$\alpha$ -( $\beta$ -Carboxietil)-benzoinetileter	5	22 días
$\alpha$ -( $\beta$ -Carbometoxietil)-benzoinisopropileter	2	4 semanas
$\alpha$ -( $\beta$ -Cianoetil)-benzoinisopropileter	3	4 semanas
$\alpha$ -( $\beta$ -Cianoetil)-benzoincyclohexyleter	3	4 semanas
$\alpha$ -(Allyl)benzoinetileter	3	4 semanas



T A B L A 2

<u>Iniciador</u>	<u>Tiempo de exposición en segundos</u>
$\alpha$ -Benzylbenzoinmetileter	4
$\alpha$ -( $\beta$ -Carboxietil)-benzoinetileter	5
$\alpha$ -( $\beta$ -Carbometoxietil)-benzoinisopropileter	2
$\alpha$ -( $\beta$ -Cyanoetil)-benzoinisopropileter	3
$\alpha$ -( $\beta$ -Cyanoetil)-benzoincyclohexyleter	3
$\alpha$ -(Allylbenzoinetileter	3



Tiempos de almacenamiento  
bajo oscuridad a 60° C

---

4 semanas

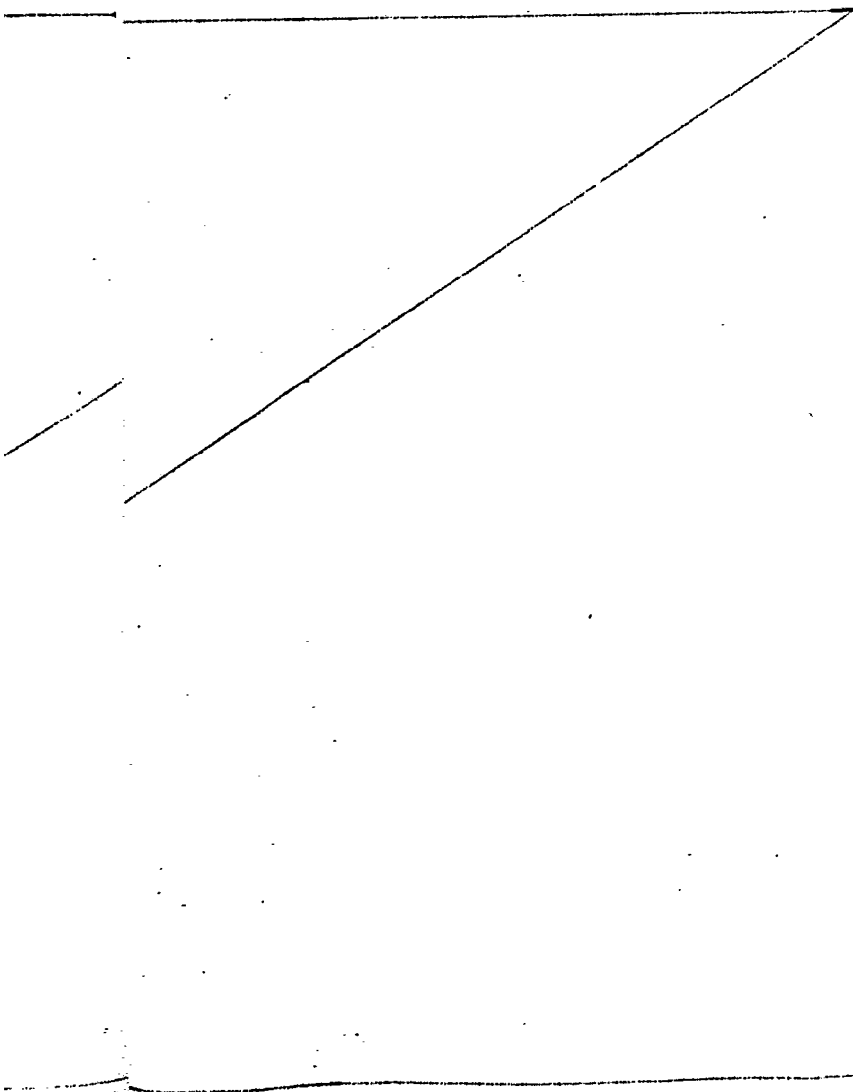
22 días

4 semanas

4 semanas

4 semanas

4 semanas





EJEMPLO 9

5. 100 partes en peso de la mezcla de resina del ejemplo 8 se  
mezclaron con 35 partes en peso de  $\alpha$  - ( $\beta$ -carbometoxi)-etilbenzoiliso  
propiléter y 2 partes en peso de trietanolamina. Esta composición endu  
recadora bajo luz ultravioleta no presentó, tampoco después de 4 sema  
10. nas, ningún signo de gelificación. Con una exposición en capa de 100  $\mu$   
de espesor, análogo al ejemplo 2, se obtuvo un revestimiento incoloro,  
libre de pegajosidad después de 0,2 segundos. Empleando en lugar de -  
las 3,5 partes en peso del fotoiniciador de la presente invención una  
mezcla de 3 partes en peso de benzofenona y 0,5 partes en peso de ce-  
tona de Michlers se obtuvo, bajo una velocidad de secado prácticamente  
igual, un revestimiento fuertemente teñido de amarillo.

EJEMPLO 10

15. 3,2 partes en peso de la mezcla del ejemplo 9 con  $\alpha$  - ( $\beta$  -  
-carbometoxi)-etilbenzoisopropiléter se mezcló en un trén de 3 ci-  
lindros con 0,8 partes en peso de un colorante de pigmento azul (Co-  
lour Index pigment blau 15) y 0,05 partes en peso de aerosil. Se obtu  
vo una buena tinta de impresión que, en una prensa de alta presión (prensa  
rápida tipo Heildelberger), se pudo imprimir sin problema alguno.

20. Pasando las impresiones bajo una lámpara de alta presión de  
mercurio (HTQ-7, Philips), separada a 4 cm., bastó un tiempo de expo-  
sición de 0,1 segundo para lograr un secado libre de pegajosidad. Las  
impresiones mostraban alta resistencia a la abrasión y buen brillo.

- N O T A -

25.

Descripta suficientemente la naturaleza del invento, así oo-  
mo la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que -  
las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modifi-  
caciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. Tam

30.



5. también se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de - Patente, presentada en Alemania, con fecha 4 de octubre de 1.973, bajo el número P 23 49 979.8, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que consti- tuye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA - OBTENCION DE MASAS ENDURECIBLES POR LUZ ULTRAVIOLETA; caracterizando- se por lo siguiente:

10. 1º.- Procedimiento para la obtención de masas endurecibles por luz ultravioleta, caracterizado porque;

A) 30 - 95% en peso de un producto de reacción de como mínimo un poliepóxido con más de un grupo epóxido por molécula y ácido acrílico o metacrílico o sus mezclas, empleándose por un grupo epóxido aproximadamente 0,6 a 1 mol de grupos carboxilo;

15. B) 5 - 70% en peso de ésteres de ácido tris- a hexa-acrílico o tris- a hexa-metacrílico de alcoholes tri- a hexa-hídrico o de sus mezclas; así como

C) 0,2 - 20% en peso, referido a la suma de A + B de un fotoiniciador usual, en caso dado con aditivos, tales como materiales de carga, pig-  
20. mentos, poliésteres saturados e insaturados, catalizadores, estabilizadores;

se aplican sobre bases adecuadas en espesores de 1  $\mu$  a 500  $\mu$  y se tra-  
tan con luz ultravioleta.

25. 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente A de un poliepóxido y ácido acrílico o metacrílico se prepara en presencia del componente B a 40 - 100°C, en caso da- do en presencia de un catalizador y después se mezcla con el componen- te C y en caso dado con aditivos.

30. 3º.- Procedimiento para la obtención de masas endurecibles por luz ultravioleta, tal y como queda sustancialmente descrito en la

ME

presente Memoria.

Esta Memoria consta de 24 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

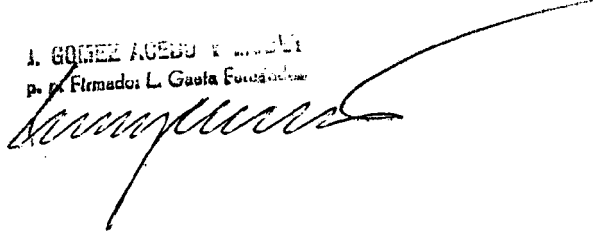
Madrid,

19 NOV. 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

5.

A. GOMEZ ACEBU Y LIZOLA  
p. el Firmado: L. Gasta Fernández



11/6