



⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A I
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	
	437.075	
	28-4-75	

PATENTE DE INVENCION

P.- 60.246
U.S.S.N.
467.899
File 911.511

③① PRIORIDADES:	③② FECHA	③③ PAIS
③① NUMERO		
467.899	8-5-74	EE.UU.
564.421	2-4-75	" "

④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	832B	

⑤④ TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UN REVESTIMIENTO CURADO"

⑦① SOLICITANTE (S)
MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
3M Center, Saint Paul, Minnesota 55101, Estados Unidos de América.

⑦② INVENTOR (ES)
George Henry Smith

⑦③ TITULAR (ES)

⑦④ REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

LFG.

Este invento se refiere a un procedimiento para obtener un revestimiento curado aplicando a un substrato una delgada capa de una composición polimerizable que comprende un material orgánico, catiónicamente polimerizable y una sal compleja de yodonio aromática en calidad de fotoiniciador y que puede curarse por exposición a radiación actínica o a irradiación de un haz de electrones.

Aunque se han deseado durante algún tiempo composiciones epoxídicas fotopolimerizables que comprenden materiales de resina epoxídica y fotosensibilizadores, los que han sido propuestos adolecen de uno o más inconvenientes. Así, en la patente de EE.UU. N° 3.074.869 se describen composiciones epoxídicas fotosensibles que contienen una nitrosoamina en calidad de fotosensibilizador. Las composiciones de este tipo requieren exposición relativamente larga a una fuente de luz de intensidad elevada para producir polimerización completa.

En las patentes de EE.UU. n° 3.205.157 y 3.708.296, se describen composiciones epoxídicas fotosensibles que contienen sales de arildiazonio y sales de arildiazonio respectivamente, de aniones complejos que contienen halógeno. Tales composiciones tienen utilidad limitada porque tienen una deficiente estabilidad térmica, porque su respuesta espectral está limitada a la región ultravioleta del espectro y porque se desprende nitrógeno durante la fotopolimerización causan-

do agujeros y burbujas en los revestimientos pesados de la composición.

5 Cuando se emplean estas sales de arildiazonio conocidas para inducir la polimerización de oxetanos, o mezclas de oxetanos con resinas epoxídicas, por ejemplo, como se describe en la patente de EE.UU. nº 3.835.003, se encuentran los mismos tipos de problemas. Aunque varias patentes describen diversas técnicas para estabilizar mezclas de sales de diazonio y epóxidos, tales técnicas no son satisfactorias por varias razones. Por ejemplo, el aumento de la 10 estabilidad que se obtiene se mide solamente en días. También, la adición de estabilizadores contamina las composiciones con material no reactivo que ablanda el producto resultante y reduce también la velocidad de fotocurado. Véase, 15 por ejemplo, las patentes de EE.UU. 3.711.390; 3.711.931; 3.816.278; 3.816.280; 3.816.281; 3.817.850 y 3.817.845.

En la patente de EE.UU. nº 3.450.613 se describe otra composición epoxídica fotopolimerizable que comprende el producto de reacción de un prepolímero de resina epoxídica y un ácido orgánico etilénicamente insaturado, un fotosensibilizador y ácidos o bases opcionalmente polifuncionales. Esta composición al exponerse a luz ultravioleta gelifica debido a la polimerización fotoinducida de la porción etilénicamente insaturada del producto de reacción. La terminación del curado de la composición se efectúa por calentamiento 25

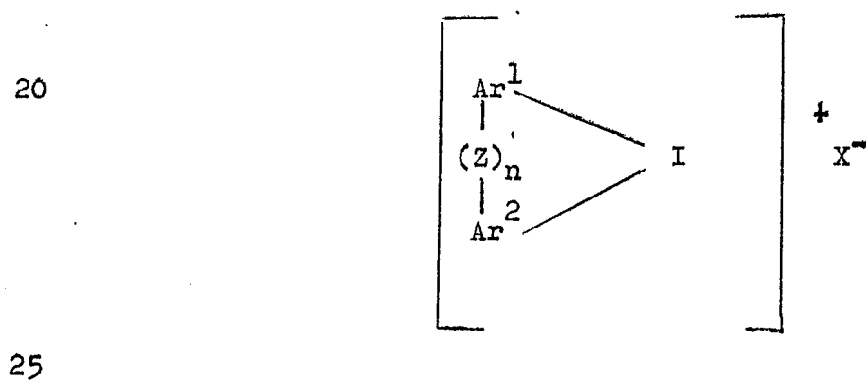
to para lograr la reacción de la parte de resina epoxídica de la composición. Composiciones tales como esta tienen utilidad limitada debido al requerimiento tanto de luz como de calor para efectuar la polimerización completa de la composición. La composición además es sensible al oxígeno y tiene deficiente estabilidad térmica.

El presente invento proporciona nuevas composiciones fotopolimerizables, que comprenden materiales catiónicamente polimerizables y un fotoiniciador, que son sensibles en todas las regiones espectrales ultravioleta y visible, es decir, longitudes de onda desde aproximadamente 300 a 700 milimicras y que pueden fotocurarse por exposición durante períodos de tiempo relativamente cortos a la radiación dentro de este intervalo de longitudes de onda o por exposición a irradiación con haz de electrones. El invento también proporciona nuevos fotoiniciadores de sales complejas.

De acuerdo con el presente invento se proporcionan composiciones fotopolimerizables que son fotocuradas fácilmente por exposición a radiación actínica o a un haz de electrones, que comprenden un material orgánico que es catiónicamente polimerizable y ciertas sales complejas de yoduro aromáticas fotosensibles en calidad de fotoiniciador y, opcionalmente, un sensibilizador para dicho fotoiniciador. Las composiciones fotopolimerizables del invento son sensibles en todas las regiones espectrales ultravioleta y visi-

5 ble y fotocuran rápidamente, sin empleo de calor, a políme-
 ros que tienen propiedades deseables. Por ejemplo, las com-
 posiciones epoxídicas curan a polímeros que poseen una tena-
 cidad superior inherente; resistencia a la abrasión; adhesión
 10 a metales, vidrios, plásticos, maderas y otras superficies,
 y resistencia al ataque químico. Las composiciones del in-
 vento son por una parte, composiciones estables que tienen
 muy buena duración de conservación y buena estabilidad tér-
 mica. Por consiguiente, las composiciones pueden emplearse
 15 en condiciones de elevada temperatura. Las mezclas de oxeta-
 nos, éteres vinílicos o lactonas con materiales que contie-
 nen resinas epoxídicas originan composiciones fotopolimeri-
 zables que tienen propiedades muy deseables que pueden va-
 riarse, según se desee, para ajustar cualquier aplicación
 particular.

El fotoiniciador de sal compleja de yodonio aro-
 mática adecuado para empleo en las composiciones del invento
 puede definirse por la fórmula



5 en donde Ar^1 y Ar^2 son grupos aromáticos iguales o diferentes que tienen de 4 a 20 átomos de carbono y están seleccionados del grupo que consiste en grupos fenilo, tienilo, furanilo y pirazolilo; Z se selecciona del grupo que consiste en un átomo de oxígeno; un átomo de azufre; $S=O$; $C=O$; $O=S=O$; $R-N$ en donde R es hidrógeno, alcoholo o acilo inferior (tal como acetilo, benzoilo, etc); un enlace carbono-carbono; o R_1-C-R_2 en donde R_1 y R_2 se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, un radical alcoholo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y un radical alquenilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; y n es cero o 1; y X^- es un anión complejo que contiene halógeno seleccionado del grupo que consiste en tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, hexafluoroarsenato, hexacloropantimoniato y hexafluoroantimoniato.

10
15 Los cationes aromáticos de yodonio son estables y son bien conocidos y reconocidos en la técnica. Véase por ejemplo, las patentes de EE.UU. 3.565.906; 3.712.920; 3.759.989; y 3.763.187; F. Beringer, et al., Diaryliodonium Salts IX, J. Am. Chem. Soc. 81, 342-51 (1959) y F. Beringer, et al., Diaryliodonium Salts XXIII, J. Chem. Soc. 1964, 442-51; F. Beringer et al., Iodonium Salts Containing Heterocyclic Iodine. J. Org. Chem., 30, 1141-8 (1965).

20
25 Los grupos representativos Ar^1 y Ar^2 son grupos aromáticos que tienen 4 a 20 átomos de carbono seleccionados de los grupos fenilo, tienilo, furanilo y pirazolilo. Estos

grupos aromáticos pueden tener opcionalmente uno o más anillos benzo condensados (por ejemplo, naftilo y similares; benzotienilo, dibenzotienilo; benzofuranilo, dibenzofuranilo; etc). Dichos grupos aromáticos pueden estar también sustituidos, si se desea, por uno o más de los grupos siguientes: halógeno, grupos nitro, hidroxilo, carboxilo, anilino o N-alcoholanilino, grupos ésteres (por ejemplo, alcóxicarbonilo tal como metoxicarbonilo y etoxicarbonilo, fenoxicarbonilo), grupos sulfoéster (por ejemplo, alcóxisulfonilo tal como metoxisulfonilo y butoxisulfonilo, fenoxisulfonilo y similares), grupos amido (por ejemplo acetamido, butiramido, etilsulfonamido, y similares), grupos carbamilo (por ejemplo carbamilo, N-alcoholcarbamilo, N-fenilcarbamilo y similares), grupos sulfamilo (por ejemplo, sulfamilo, N-alcohilsulfamilo, N,N-dialcohilsulfamilo, N-fenilsulfamilo y similares), grupos alcoxi (por ejemplo, metoxi, etoxi, butoxi, y similares), grupos arilo (por ejemplo, fenilo), grupos alcoholilo (por ejemplo, metilo, etilo, butilo y similares), grupos ariloxi (por ejemplo fenoxi), alcohilsulfonilo (por ejemplo, metilsulfonilo, etilsulfonilo y similares), grupos arilsulfonilo (por ejemplo, grupos fenilsulfonilo), grupos perfluoroalcoholilo (por ejemplo, trifluorometilo, perfluoroetilo y similares) y grupos perfluoroalcohilsulfonilo (por ejemplo, trifluorometilsulfonilo, perfluorobutilsulfonilo y similares).

Ejemplos adecuados de los fotoiniciadores de sales complejas aromáticas de yodonio incluyen:

- tetrafluoroborato de difenilyodonio
- tetrafluoroborato de di(4-metilfenil)yodonio
- 5 tetrafluoroborato de fenil-4-metilfenilyodonio
- tetrafluoroborato de di(4-heptilfenil)yodonio
- hexafluorofosfato de di(3-nitrofenil)yodonio
- hexafluorofosfato de di(4-clorofenil)yodonio
- tetrafluoroborato de di(naftil)yodonio
- 10 tetrafluoroborato de di(4-trifluorometilfenil)yodonio
- hexafluorofosfato de difenilyodonio
- hexafluorofosfato de di(4-metilfenil)yodonio
- hexafluoroarseniato de difenilyodonio
- tetrafluoroborato de di(4-fenoxifenil)yodonio
- 15 hexafluorofosfato de fenil-2-tienilyodonio
- hexafluorofosfato de 3,5-dimetilpirazolil-4-fenilyodonio
- hexacloroantimoniato de difenilyodonio
- hexafluoroantimoniato de difenilyodonio
- tetrafluoroborato de 2,2'-difenilyodonio
- 20 hexafluorofosfato de di(2,4-diclorofenil)yodonio
- hexafluorofosfato de di(4-bromofenil)yodonio
- hexafluorofosfato de di(4-metoxifenil)yodonio
- hexafluorofosfato de di(3-carboxifenil)yodonio
- hexafluorofosfato de di(3-metoxicarbonilfenil)yodonio
- 25 hexafluorofosfato de di(3-metoxisulfonilfenil)yodonio

hexafluorofosfato de di(4-acetamidofenil)yodonio
hexafluorofosfato de di(2-benzotienil)yodonio

De las sales complejas aromáticas de yodonio que son adecuadas para empleo en las composiciones del invento las sales preferidas son los hexafluorofosfatos de diarilyodonio tal como hexafluorofosfato de difenilyodonio. Estas sales se prefieren porque en general, son más estables térmicamente, promueven la reacción más rápida, y son más solubles en disolventes orgánicos inertes que las otras sales aromáticas de yodonio de iones complejos.

Las sales complejas aromáticas de yodonio pueden prepararse por metátesis de las sales sencillas aromáticas de yodonio correspondientes (tal como, por ejemplo, bisulfato de difenilyodonio) de acuerdo con las enseñanzas de Beringer, et al., J. Chem. Soc. 81, 342 (1959). Así, por ejemplo la sal compleja tetrafluoroborato de difenilyodonio se prepara por adición a 60°C de una solución acuosa que contiene 29,2 g (150 milimoles) de fluoroborato de plata, 2 g de ácido fluorobórico, y 0,5 g de ácido fosforoso en aproximadamente 30 ml de agua a una solución de 44 g (139 milimoles) de cloruro de difenilyodonio. El haluro de plata que precipita se separa por filtración y el filtrado se concentra para proporcionar fluoroborato de difenilyodonio que puede purificarse por recristalización.

Las sales sencillas aromáticas de yodonio pue-

den prepararse de acuerdo con Beringer y otros según las citas anteriores, por diversos métodos que incluyen:

(1) unión de dos compuestos aromáticos con sulfato de yodilo en ácido sulfúrico, (2) unión de dos compuestos aromáticos con un yodato en ácido acético-anhídrido acético-ácido sulfúrico, (3) unión de dos compuestos aromáticos con un acilato de yodo en presencia de un ácido, y (4) condensación de un compuesto yodoso, un diacetato yodoso o un compuesto yodoxi con otro compuesto aromático en presencia de un ácido. El bisulfato de difenilyodonio se prepara por el método (3), por ejemplo, por adición durante un período de 8 horas a menos de 5°C de una mezcla de 35 ml de ácido sulfúrico concentrado y 50 ml de anhídrido acético a una mezcla bien agitada de 55,5 ml de benceno, 50 ml de anhídrido acético y 53,5 g de yodato de potasio. La mezcla se agita durante cuatro horas más a 0-5°C y a temperatura ambiente durante 48 horas y se trata con 300 ml de éter dietílico. Al concentrar, precipita bisulfato de difenilyodonio bruto. Si se desea, puede purificarse por recristalización.

Los materiales que contienen grupos epoxi útiles en las composiciones del invento son cualesquiera compuestos orgánicos que tienen un anillo de oxirano polimerizable para abrir el anillo. Dichos materiales, llamados de una manera general epóxidos, incluyen compuestos epoxídicos monómeros y epóxidos de tipo polímero y pueden ser alifáti-

cos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos. Estos materiales tienen generalmente al menos un grupo epoxídico polimerizable por molécula (preferiblemente dos o más grupos epoxídicos por molécula) y, en el tipo polímero hay muchos grupos epoxídicos pendientes (por ejemplo, un polímero de metacrilato de glicidilo podría tener varios miles de grupos epoxídicos pendientes por peso molecular medio).

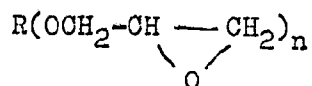
Estos materiales que contienen epoxídicos pueden variar desde materiales monómeros de bajo peso molecular a polímeros de elevado peso molecular y pueden variar ampliamente en la naturaleza de su cadena principal (esqueleto) y los grupos sustituyentes. Por ejemplo, la cadena principal puede ser de cualquier tipo y los grupos sustituyentes en ella pueden ser cualquier grupo que no tenga un átomo de hidrógeno activo que es reactivo con un anillo de oxirano. Como ilustrativos de grupos sustituyentes permisibles se incluyen halógenos, grupos éster, éteres, grupos sulfonatos, grupos siloxanos, grupos nitro, grupos amida, grupos nitrilo, grupos fosfato, etc. El peso molecular de los materiales que contienen grupos epoxídicos puede variar desde 58 a aproximadamente 100.000 o más. Pueden también emplearse mezclas de diversos materiales que contienen grupos epoxídicos en las composiciones de este invento.

Dichos materiales que contienen grupos epoxídicos son bien conocidos e incluyen epóxidos tales como epi-

5 clorhidrinas, por ejemplo, epiclorhidrina; óxidos de alcoholeno, por ejemplo, óxido de propileno, óxido de estireno; óxidos de alqueno, por ejemplo óxido de butadieno; ésteres glicídicos, por ejemplo glicidato de etilo; resinas epoxídicas del tipo glicidilo, por ejemplo los éteres diglicídicos de bisphenol A y resinas novolaca tales como las descritas en "Handbook of Epoxy Resins" de Lee and Neville, McGraw-Hill Book Co., New York (1967).

10 Otros materiales útiles que contienen grupos epoxídicos que pueden emplearse en este invento son aquellos que contienen uno o más grupos de óxido de ciclohexeno tal como epoxiciclohexanocarboxilatos, representados típicamente por de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato, 3,4-epoxi-2-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-2-
15 metilciclohexanocarboxilato y bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil) adipato. Una lista más detallada de epóxidos útiles bien conocidos de esta naturaleza se describe en la patente de EE.UU. 3.117.099.

20 Materiales que contienen grupos epoxídicos adicionales que son particularmente útiles en la práctica de este invento incluyen monómeros de éter glicídico de la fórmula



en donde R es un alcoholilo o arilo y n es un número entero de 1 a 6. Ejemplos son los éteres glicidílicos de fenoles polivalentes obtenidos por reacción de un fenol polivalente con un exceso de clorhidrina tal como epiclorhidrina (por ejemplo, el éter diglicidílico de 2,2-bis-(2,3-epoxipropoxifenol)-propano). Ejemplos adicionales de epóxidos de este tipo que pueden emplearse en la práctica de este invento se describen en la patente de EE.UU. nº 3.018.262.

Hay una multitud de materiales que contienen grupos epoxídicos comercialmente disponibles que pueden emplearse en este invento. En particular, los epóxidos que están fácilmente disponibles incluyen óxido de propileno, epiclorhidrina, óxido de estireno, óxido de vinil-ciclohexeno, glicidol, metacrilato de glicidilo, éter diglicidílico de Bisfenol A (por ejemplo los disponibles con las marcas registradas "Epon 828" (R) de Shell Chemical Co., "DER-331" (R), "DER-332" (R), y "DER-334" (R) de Dow Chemical Co.), dióxido de vinilciclohexeno (por ejemplo "ERL-4206" (R) de Union Carbide Corp.), 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexeno carboxilato (por ejemplo "ERL-4221" (R) de Union Carbide Corp.), 3,4-epóxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-epóxi-6-metilciclohexeno carboxilato (por ejemplo, "ERL-4201" (R) de Union Carbide Corp.), bis(3,4-epóxi-6-metilciclohexilmetil) adipato (por ejemplo "ERL-4289" (R) de Union Carbide Corp.), bis(2,3-epóxi-ciclopentil)-éter (por ejemplo,

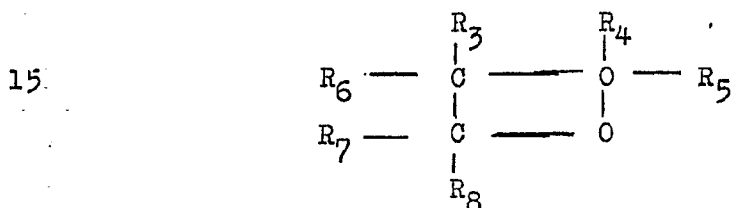
"ERL-0400" (R) de Union Carbide Corp.), epoxi alifático modificado con propilenglicol (por ejemplo, "ERL-4050" (R) y "ERL-4052" (R) de Union Carbide Corp.), dióxido de dipenteno (por ejemplo "ERL-4269" (R) de Union Carbide Corp.), polibutadieno epoxidado (por ejemplo "Oxiron 2001" (R) de FMC Corp.), resina de silicona que contiene funcionalidad epoxídica, resinas epoxídicas retardadoras de la llama (por ejemplo, "DER-580" (R), una resina epoxídica de tipo de bisfenol bromado disponible de Dow Chemical Co.), éter diglicidílico de 1-4-butanodiol (por ejemplo "Araldite RD-2" (R) de Ciba-Geigy), éter poliglicidílico de fenolformaldehidonovolaca (por ejemplo "DEN-431" (R) y "DEN-438" (R) de Dow Chemical Co.), y éter diglicidílico de resorcina (por ejemplo "Koposite (R) de Koppers Company, Inc.).

Todavía otros materiales que contienen grupos epoxídicos son copolímeros de ésteres del ácido acrílico de glicidol tal como glicidilacrilato y glicidilmetacrilato con uno o más compuestos vinílicos copolimerizables. Ejemplos de tales copolímeros son estireno-glicidilmetacrilato 1:1 metilmetacrilato-glicidilacrilato 1:1 y de metilmetacrilato-etilacrilato-glicidil-metacrilato 62,5:24:13,5.

Todavía otros materiales que contienen grupos epoxídicos son los poliepóxidos de poliuretano que se obtienen haciendo reaccionar un poliisocianato orgánico con un triol o una mezcla de un triol y un diol para formar un prepolí-

mero poliuretano terminado en isocianato y haciendo reaccionar el prepolímero con un compuesto epóxido alifático hidroxílico. Ejemplos adicionales de material que contienen grupos epoxídicos de este tipo que puede emplearse en la práctica de este invento se describen en la patente de EE.UU. nº. 3.445.436.

Otros materiales orgánicos que pueden polimerizarse catiónicamente de acuerdo con este invento incluyen clases bien conocidas de materiales catiónicamente polimerizables tales como oxetanos, éteres alcoholvinílicos, lactonas y similares. Los oxetanos útiles incluyen aquellos representados por la fórmula:



en donde R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alcohol, haloalcohol, alcoxi, ariloxi, arilo o aciloxi en donde los sustituyentes halógenos son preferiblemente cloro, flúor, bromo y yodo. Los éteres alcoholvinílicos útiles incluyen los representados por la fórmula $(H_2C=CH-O)_n-R$ en donde n es un número entero de 1 a 4 y R es alcohol, aralcohol u otro material orgánico

(ya sea polímero o un radical sencillo de bajo peso molecular) que está libre de grupos básicos (tal como grupos amino primarios o secundarios) que son más básicos que la trifenilamina. Lactonas útiles son las bien conocidas en la técnica.

5

Las composiciones fotopolimerizables útiles de este invento incluyen también mezclas de dos o más materiales orgánicos capaces de polimerización catiónica en combinación con un fotoiniciador de sal compleja aromática de yodonio. Por ejemplo, puede ser deseable ajustar la viscosidad, la capacidad de recubrimiento o las propiedades de curado final de una composición epoxídica fotopolimerizable incluyendo en ella alguna cantidad de un oxetano, éter alcoholvinílico o lactona, y viceversa.

10

15

Las composiciones fotopolimerizables del invento pueden emplearse como adhesivos, composiciones para calefactar y de obturación hemática, composiciones de colada y moldeo, composiciones de envasado y encapsulación, composiciones de impregnación y revestimiento, etc, dependiendo de la materia orgánica particular y de la sal compleja aromática de yodonio empleada. La composición fotopolimerizable puede emplearse como una composición curada in situ de un solo componente.

20

25

Si se desea, se puede incluir en las composiciones fotopolimerizables diversas cargas no básicas convencionales (por ejemplo sílice, talco, ampollas de vidrio, arcillas,

metales en polvo tales como aluminio, óxido de zinc, etc) hasta aproximadamente 50% en volumen o más, modificadores de la viscosidad, plastificantes, anhídridos, cauchos, agentes de pegajosidad, pigmentos etc.

- 5 Las composiciones fotopolimerizables son particularmente adecuadas en una variedad de aplicaciones en el campo de las artes gráficas debido a su superior resistencia a la abrasión y adhesión a sustratos rígidos, elásticos y flexibles tales como metal, plástico, caucho, vidrio, papel, madera y cerámicas; su excelente resistencia a la mayoría de los disolventes y productos químicos; y su capacidad para formar imágenes de elevada resolución. Entre tales usos están la obtención de imágenes resistentes a los ácidos y a los alcális para fresado químico, imágenes de fotograbado, 10 placas de offset, impresión flexográfica, en litografía sin pantalla, placas de impresión, obtención de estarcidos, microimágenes para circuitería impresa, microimágenes para almacenamiento de la información, decoraciones de papel, vidrio y superficies de metal y revestimientos de curado con luz.
- 15 Las composiciones pueden emplearse también para impregnar sustratos tales como tela de fibra de vidrio y similares para obtener un producto estable al almacenamiento que es útil en muchos procedimientos de fabricación y reparación donde no es conveniente emplear una composición líquida curable.
- 20
- 25 La fotopolimerización de las composiciones del in-

5 vento ocurre en la exposición de las composiciones a cualquier
fuente de radiación que emite radiación actínica a una longi-
tud de onda dentro de las regiones espectrales ultravioleta
y visible. Fuentes adecuadas de radiación incluyen arcos de
10 mercurio, xenón y carbono y lámparas de filamento de wolframio,
la luz solar, etc. Las exposiciones pueden ser desde me-
nos de aproximadamente 1 segundo a 10 minutos o más dependien-
do de las cantidades y materiales epoxídicos particulares y
las sales complejas aromáticas de yodonio que se utilizan y
dependiendo de la fuente de radiación y de la distancia de
15 la fuente y el espesor del revestimiento que ha de ser cura-
do. Las composiciones pueden polimerizarse también por expo-
sición a una irradiación de un haz de electrones. Generalmen-
te hablando la dosificación necesaria es de menos de 10^8 er-
gios/segundo a 10^{10} ergios/segundo o más. Una de las mayores
20 ventajas del empleo de curado con haz de electrones es que
las composiciones altamente pigmentadas pueden curarse eficaz-
mente a una velocidad más rápida que por mera exposición a
la radiación actínica.

20 Aun cuando no se desea estar limitado por la teo-
ría, la fotopolimerización tiene lugar aparentemente con mo-
tivo de la degradación fotoinducida de la sal compleja aromá-
tica de yodonio con producción de un ácido de Lewis que cata-
liza la polimerización del material orgánico. El curado es
25 una reacción inducida, es decir una vez que se ha iniciado

la degradación de la sal compleja aromática de yodonio por exposición a una fuente de radiación, prosigue la reacción de curado y continuará incluso después de que se separe la fuente de reacción. El empleo de energía térmica durante o después de la exposición a una fuente de radiación acelerará ampliamente la reacción de curado.

Las sales complejas aromáticas de yodonio útiles en las composiciones fotopolimerizables del invento son por si mismas fotosensibles solamente en la región ultravioleta. Sin embargo, están sensibilizadas cerca del intervalo ultravioleta y visible del espectro por sensibilizadores para compuestos de halógeno orgánicos fotolizables conocidos como se describe en la patente de EE.UU. 3.729.313. Sensibilizadores ilustrativos se encuentran en las categorías siguientes: aminas aromáticas, aminocetonas, hidrocarburos policíclicos aromáticos coloreados. Se evita el empleo de compuestos amínicos básicos puesto que estos compuestos tienden a retardar la polimerización del material orgánico por reacción con el ácido de Lewis generado por el fotoiniciador.

La cantidad de sal compleja aromática de yodonio que puede emplearse en las composiciones del invento es desde aproximadamente 0,5 a 30 partes por 100 partes de material orgánico y preferiblemente desde aproximadamente 1 a 7 partes por 100 partes de material orgánico. Para aquellas composiciones en las que se emplea un sensibilizador para hacer

la composición sensible a la radiación en el intervalo visible, puede emplearse aproximadamente 0,01 a 1,0 partes y preferiblemente aproximadamente 0,1 a 1,0 partes en peso de sensibilizador por parte de sal compleja aromática de yodonio.

5

Las composiciones fotopolimerizables del invento se preparan mezclando simplemente, en condiciones "de luz inactiva", la sal compleja aromática de yodonio y el sensibilizador, cuando se emplea, con el material orgánico.

10

Pueden emplearse disolventes inertes adecuados, si se desea, cuando se efectúa esta mezcla. Ejemplos de disolventes adecuados son acetona, acetonitrilo, metanol e incluyen cualquier disolvente que no reaccionará apreciablemente con el material orgánico, la sal compleja aromática de yodonio o el sensibilizador. Un material orgánico líquido que ha de

15

polimerizarse puede emplearse como disolvente para otro material orgánico líquido o sólido que ha de polimerizarse. Sin embargo, se emplea por lo general solamente un disolvente para ayudar a proporcionar una viscosidad adecuada a la composición con fines de revestimiento. Pueden prepararse composiciones sin disolvente simplemente disolviendo la sal compleja aromática de yodonio y el sensibilizador en el material orgánico con o sin el empleo de calentamiento suave.

20

25

En los siguientes ejemplos que servirán para ilustrar el presente invento, todas las partes son partes en peso

y todos los porcentajes se dan como porcentajes en peso, mientras no se indique lo contrario.

Ejemplos 1-6

5 En ejemplos separados las diversas cantidades de hexafluorofosfato de difenilyodonio (designado $\phi_2\text{IPF}_6$) mostradas en la Tabla I se añadieron a 5 partes de "DER-331" (R) (un éter diglicidílico de Bisfenol A disponible de Dow Chemical Co que tiene una equivalencia epoxídica de aproximadamente 190) y se mezclaron bien a aproximadamente 50°C. Con cada parte se revistió luego una varilla de alambre a un espesor de 0,006 cm en una película de poliéster de 0,005 cm. Muestras del revestimiento se expusieron luego a una lámpara de radiación de 275 vatios, de General Electric RS (R) a una distancia de 12,7 cm. El tiempo requerido para que la superficie del revestimiento se volviera no pegajosa se recoge en la Tabla I.

Tabla I

<u>Ejemplo</u>	1	2	3	4	5	6
$\phi_2\text{IPF}_6$ (Partes)	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
<u>Exento de pegajosidad (Segundos)</u>	120	90	80	60	25	25

25

Puede observarse por inspección de la Tabla I que el tiempo requerido para que la composición epoxídica se volviera no pegajosa disminuye desde 120 segundos a concentración del 1% de la sal compleja de diarilyodonio a 25 segundos a 5% de la sal. El aumento de la concentración de sal al 6% no disminuye más el tiempo de pegajosidad porque al 6%, se ha sobrepasado la solubilidad de la sal en "DER-331" (R).

Ejemplos 7-16

En ejemplos separados, se prepararon revestimientos como en los Ejemplos 1-6 a partir de composiciones fotopolimerizables que contienen diversos materiales epoxídicos y diversas cantidades de las diversas sales complejas aromáticas de yodonio mostradas en la Tabla II, exponiéndose luego los revestimientos a una lámpara de radiación de General Electric a 12,7 cm o a una lámpara de mercurio de General Electric "H3T7" (R) a 17,8 cm. El tiempo requerido para que la superficie del revestimiento llegue a estar exenta de pegajosidad se recoge también en la Tabla II.

Tabla II

Ejemplo	Material epoxídico	Sal compleja de yodonio	Partes en peso de la sal compleja	Unidad de exposición	Curado exento de pegajosidad (Seg.)
7	*"DER-334"	$\phi_2\text{IPF}_6^{(a)}$	6	Lámpara de radiación	25
8	*"DER-334"	$\phi_2\text{IBF}_4^{(b)}$	6	H3T7 (R)	60
9	*"DER-334"	$\phi_2\text{IBF}_4$	4	H3T7 (R)	90
10	*"DER-334"	$\phi_2\text{IPF}_6$	2	H3T7 (R)	60
11	*"ERL-4221"	$\phi_2\text{IPF}_6$	4	H3T7 (R)	90
12	*"ERL-4221"	$\phi_2\text{IBF}_4$	4	H3T7 (R)	180
13	Eter Fenil-glicídico	$\phi_2\text{IPF}_6$	4	H3T7 (R)	180
14	*"Epon-828"	$\phi_2\text{ISbF}_6^{(c)}$	2	H3T7 (R)	60
15	*"DER-331"	$(\text{CH}_3-\phi)_2\text{IPF}_6^{(d)}$	6	Lámpara de radiación	40
16	*"Epon-828"	$\phi_2\text{ISbF}_6$	5	Lámpara de radiación	10

* Señala la identificación de la marca registrada.

(a) hexafluorofosfato de difenilyodonio.

(b) tetrafluroborato de difenilyodonio.

(c) hexafluoroantimoniato de difenilyodonio.

(d) hexafluorofosfato de ditolilyodonio.

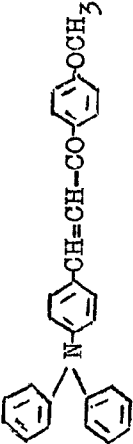
Ejemplos 17-23

Se prepararon y se aplicaron como revestimientos composiciones fotopolimerizables como las descritas en los Ejemplos 1-6 empleando los materiales que contienen grupos epoxídicos, la sal compleja aromática de yodonio y el colorante sensibilizador (% en peso basado en el peso de la sal compleja) mostrados en la Tabla III. El tiempo requerido para que las superficies del revestimiento de cada composición llegue a estar exenta de pegajosidad se presenta en la Tabla III.

5

10

Tabla III

Ejem- plo	Material epo- xídico	Sal Compleja	Par- tes	% en peso basado en % de la sal compleja	Unidad de exposición	Curado exen- to pega- sidad (Seg.)
17	*"DER-331" ^a	(CH ₃ -φ) ₂ IPF ₆	(6)	2-etil-9,10-di-metoxiantraceno	Lámpara de radiación	10
18	*"DER-331" ^a	(CH ₃ -φ) ₂ IPF ₆	(6)	Trifenilamina	Lámpara de radiación	30
19	*"DER-331" ^a	φ ₂ IPF ₆	(5)		Lámpara de radiación	10
20	*"DER-331" ^a	φ ₂ IPF ₆	(5)	5,10-dietoxi-16-17-dimetoxiviolantreno	H3T7 (R)	10
21	*"DER-331" ^a	φ ₂ IPF ₆	(5)	Perileno	H3T7 (R)	10
22	*"Epon 826" ^b	φ ₂ ISbF ₆	(5)	2-etil-9,10-di-metoxiantraceno	Lámpara de radiación	5
23	*"Epon 826" ^b	φ ₂ ISbF ₆	(5)	Igual que para el Ejemplo 19	Lámpara de radiación	8

a - éter diglicidílico de Bisfenol A que tiene equivalencia epoxídica de aproximadamente 190.

b - Un éter glicidílico de baja viscosidad de Bisfenol A con equivalencia epoxídica de aproximadamente 185.

* Designa la identificación de marca registrada.

Ejemplo 24

Una solución de 20 gramos "DER-331" (R), 1,0 gramos de hexafluorofosfato de difenilyodonio y 0,1 gramos de 2-etil-9,10-dimetoxiantraceno se aplicó como revestimiento con un espesor de 0,076 cm sobre una película de poliéster de 0,005 cm de espesor. Después de exposición de la película revestida durante 5 minutos a 12,7 cm de una lámpara de radiación de General Electric se obtuvo una muestra curada dura, estando el revestimiento firmemente unido a la película. La muestra curada era completamente transparente y no contenía burbujas. Las partes no expuestas del revestimiento pudieron lavarse con acetona dejando una zona de imagen nítida, claramente definida.

EJEMPLO 25

Se preparó una solución que contenía 5 gramos de una solución al 5% de un copolímero de estireno-glicidilmetacrilato 1:1 en acetona, 0,01 gramos de hexafluorofosfato de difenilyodonio y 0,005 gramos de 2-etil-9,10-dimetoxi-antraceno. Se aplicó como revestimiento sobre una película de poliéster de 0,005 cm de espesor con un espesor húmedo de 0,006 cm y se secó al aire. Una muestra se expuso a una lámpara H3T7 (R) de General Electric a 17,8 cm de distancia según una secuencia de paso fotográfico $\sqrt{2}$ durante 3 minutos y se sumergió en acetona para eliminar las zonas

no expuestas. Permanecieron siete etapas de material polimerizado.

Ejemplo 26

5 Como otro ejemplo de la utilidad de las composiciones descritas anteriormente se prepara un barniz fotopolimerizable que es útil para revestir arrollamientos de cañas de pescar. La composición se prepara con los ingredientes siguientes:

10

Partes

"DER-334" (R) (un éter diglicidílico de Bisfenol A)	100
Eter fenilglicidílico	10
Hexafluorofosfato de difenilyodonio.	2
15 2-etil-9,10-dimetoxiantraceno	0,1

El "DER-334" (R) y el éter fenilglicidílico se mezclan con calentamiento moderado mientras que se añaden con agitación la sal compleja de difenilyodonio y el sensibilizador. Se obtienen una solución fotopolimerizable transparente.

20

La solución fotopolimerizable se reviste en los arrollamientos de hilo de nylon de una guía de caña de pescar. El hilo se ha calentado previamente hasta aproximadamente 50°C de modo que la solución se saturaría rápidamente en los arrollamientos cuando se aplicó con un cepillo. Los

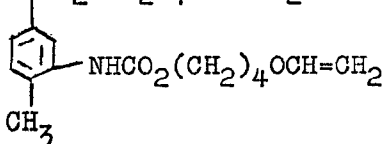
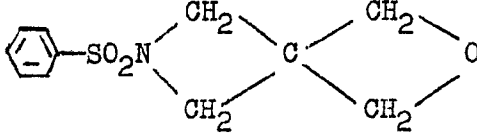
25

5 arrollamientos impregnados se exponen luego a una lámpara de radiación de 275 vatios a una distancia de aproximadamente 7,5 cm durante aproximadamente dos minutos, haciendo girar lentamente la caña de pescar durante la exposición. Después de la exposición de la forma descrita se hace una segunda aplicación de la solución fotopolimerizable a los arrollamientos, seguido por exposición a una lámpara de radiación para curar el revestimiento. Se obtiene un arrollamiento barnizado liso con elevado brillo y durabilidad.

10 Esta técnica para revestir arrollamientos en cañas de pescar es más rápida y sencilla que con las técnicas convencionales en donde se emplean lacas y barnices a base de disolventes.

15 Ejemplos 27-33

Se añadieron separadamente diversos materiales orgánicos (en una cantidad de 3 gramos) a soluciones separadas que contenían hexafluorofosfato de difenilyodonio (0,15 gramos) y 2-etil-9,10-dimetoxiantraceno (0,02 gramos) en 1-2 gramos de cloruro de metileno. Las soluciones resultantes, en viales separados, se expusieron cada una a una lámpara de radiación de General Electric (275 vatios) a una distancia de 12,7 cm. Se obtuvieron los resultados siguientes:

Ejem- plo No.	Material Orgánico	Tiempo de exposición	Resultado
27	$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OCH}=\text{CH}_2$	15 segundos	gelifica- ción*
28	éter dietilenglicoldivinílico	5 segundos	polimerización exotérmica vi- gorosa
29	éter cloroetilvinílico	30 segundos	gelifica- ción*
30	$\text{NHCO}_2(\text{CH}_2)_4\text{OCH}=\text{CH}_2$ 	60 segundos	costra insolu- ble de polí- mero formado
31		90 segundos	formación de polímero só- lido
32	γ -valerolactona	120 segundos	formación de polímero
33	caprolactona	120 segundos	formación de polímero

* al reposar, los polímeros sólidos se formaron en menos de 24 horas.

Ejemplos 34-35

Se prepararon dos soluciones que contenían los ingredientes siguientes en las partes en peso mostradas:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Ejemplo 34</u>	<u>Ejemplo 35</u>
5	Resina epoxídica ("DER-331" (R))	5,0	5,0
	Acetona	2,0	2,0
	Hexafluorofosfato de difenylyodonio	-	0,25

10

Se aplicaron como revestimiento las dos soluciones en muestras separadas de película de poliéster empleando una varilla de alambre Nº 10 y luego se secaron dejando un revestimiento pegajoso de 17 micras de espesor. Cada muestra se expuso a un aparato de haz de electrones de 100 kilovoltios y 2,5 miliamperios a una distancia de 1,90 cm. Una dosificación de 10^9 ergios/segundo no causó ningún efecto notable en el Ejemplo 34, pero una dosificación de $3 \cdot 10^8$ ergios/segundo fue suficiente para curar la composición del Ejemplo 35 hasta un estado exento de pegajosidad.

15

20

Esta solicitud que corresponde a las presentadas en Estados Unidos de América, el 8 de Mayo de 1974, con el nº 467.899 y el 2 de Abril de 1975, con el nº 564.421 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

- REIVINDICACIONES -

5

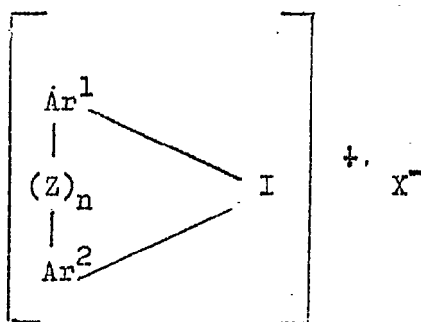
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para obtener un revestimiento curado, que comprende las operaciones de: (a) habilitar un sustrato; (b) aplicar al sustrato una delgada capa de una composición polimerizable que comprende un material orgánico que es catiónicamente polimerizable y un iniciador, siendo dicho iniciador una sal compleja aromática de yodonio de la fórmula:

15

20



25

en donde Ar^1 y Ar^2 son grupos aromáticos que tienen de

4 a 20 átomos de carbono y se seleccionan del grupo que consiste en grupos fenilo, tienilo, furanilo y pirazolito; Z se selecciona del grupo que consiste en un átomo de oxígeno; un átomo de azufre; $S=O$; $C=O$; $O=S=O$; $R-N$ en donde R es hidrógeno, alcoholo inferior o acilo; un enlace carbono-carbono; o R_1-C-R_2 en donde R_1 y R_2 se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, un radical alcoholo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y un radical alqueno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; y n es cero o 1; y X^- es un anión complejo que contiene halógeno seleccionado del grupo que consiste en tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, hexafluoroarseniato, hexacloroantimoniato y hexafluoroantimoniato; y (c) exponer dicha capa a radiación actínica o a irradiación por haz de electrones.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que un sustrato transparente a la radiación se tiende sobre dicha capa delgada antes de exponer dicha capa a radiación actínica o a irradiación por haz de electrones.

3ª.- Un procedimiento para obtener un revestimiento curado.

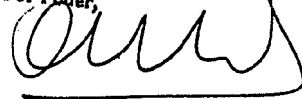
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y tres hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15. DIC. 1976

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder,



13-12-76
VGD.