

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 779-Sp.

438719

Inf. Cl.:	C9D

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR AGENTES DE REVESTIMIENTO
DE SECADO AL AIRE.

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

La invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevas resinas insaturadas, nitrogenosas, de poliépóxidos, amoníaco, monoaminas alifáticas, cicloalifáticas y ácido (met)acrílico, en caso dado en combinación con monómeros copolimerizables, para medios de revestimiento se-

5.

cadores al aire.

5. La reacción de los glicidiléteres del bisfenol A con ácido acrílico conduce a productos resinosos que, por su contenido en grupos de vinilo, son capaces de reticular por una polimerización radical. 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 ácido metacrílico, o también estireno, se emplean como resinas de colada, que son especialmente apreciadas por su buena estabilidad a la saponificación.

10. El endurecimiento de estos productos, se efectúa, como en las soluciones estirénicas de resina de poliéster insaturadas, por adición de peróxidos orgánicos y, en caso dado, aceleradores, tales como por ejemplo, sales de cobalto. También se conoce el dotar los productos de reacción de resina de epóxi y ácido acrílico, disueltos en ésteres de ácido acrílico, de un fotoiniciador y endurecer por actuación de luz ultravioleta.

15. Tales productos se emplean, como se describe en la publicación alemana DOS 2.126.419, como masas especiales para rellenos dentales.

20. Si se intentan emplear sin embargo tales sistemas como masas de revestimiento endurecedoras bajo luz ultravioleta, en capas delgadas, se aprecia que su velocidad de reticulación, especialmente en presencia del oxígeno del aire, es demasiado reducida para su empleo en la práctica. Por lo general mantienen las capas delgadas de estas masas una superficie muy pegajosa.

25. Por otra parte, se conoce por la publicación alemana

30.

DOS 2.221.335 el endurecer los poliésteres insaturados, libres de monómeros, en capas delgadas hasta 50 μ , en presencia de fotoiniciadores, por luz ultravioleta. Los tiempos de endurecimiento ascienden, en dependencia de la clase del fotoiniciador, a unos 2-15 segundos.

5.

El cometido de la presente invención era, por lo tanto, modificar los conocidos sistemas de los productos de reacción de poliepóxidos y ácido (met)acrílico de manera que también endurezcan en capa delgada, bajo secado al aire, en presencia de fotoiniciadores en la misma magnitud como los poliésteres insaturados conocidos, o de ser posible sin embargo, en tiempos aún más cortos, por luz ultravioleta u otros rayos energéticos. En caso dado se deberán poder emplear simultáneamente ulteriores monómeros copolimerizables. Finalmente, deberán endurecer los nuevos sistemas, también sin los efectos de luz ultravioleta u otras irradiaciones energéticas, en presencia de sustancias suministradoras de radicales a temperatura ambiente.

10.

15.

20.

Este cometido se solucionó haciendo reaccionar como mínimo un 60 % de grupos epóxidos en compuestos poliepóxido con 0,01 a 0,5 equivalentes de NH por grupo epóxido en amoníaco, en una amina alifática o cicloalifática primaria o secundaria y, a continuación, con 0,5 a 0,99 equivalentes de carboxilo por grupo epóxido en ácido metacrílico o acrílico.

25.

El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de medios de revestimiento, secadores al aire, a base de productos de reacción de poliepóxidos y ácidos carboxílicos α, β -monoolefínicamente insaturados, caracterizado porque se hacen reaccionar como mínimo un 60 % de los grupos epóxido de un poliepóxido con más de

30.

5. un grupo epóxido por molécula a) con 0,01 a 0,5 equivalentes de NH, referido a un equivalente epóxido, de amoníaco, o de una amina alifática o cicloalifática, primaria o secundaria, o de una mezcla de los compuestos de nitrógeno antes mencionados y, a continuación, b) con 0,99 a 0,5 equivalentes de carboxilo, referidos a un equivalente epóxido, de ácido acrílico o metacrílico o de una mezcla de ácido acrílico y metacrílico.

10. Objeto de la invención son también los productos obtenidos según el presente procedimiento, es decir, los medios de revestimiento, secadores al aire, con un contenido en productos de reacción de un poliepóxido con más de un grupo epóxido por molécula, cuyos grupos epóxidos se han reaccionado como mínimo en un 60 %, a) con 0,01 a 0,5 equivalentes de NH, referido a un equivalente epóxido, de amoníaco, o de una amina alifática o cicloalifática, primaria o secundaria, o de una mezcla de los compuestos de nitrógeno antes mencionados y, a continuación b) con 0,99 a 0,5 equivalentes de carboxilo, referidos a un equivalente epóxido, de ácido acrílico o ácido metacrílico o de una mezcla de ácido acrílico y metacrílico.

20. Bajo poliepóxidos se entiende en la presente solicitud los compuestos que contienen más de un grupo epóxido (preferentemente 2,3 grupos epóxipropilo) por molécula, preferentemente 1,6 a 6, especialmente 1,6 a 3 grupos epóxido. Además, un equivalente de epóxido significa la cantidad de un epóxido, en gramos, que contiene un grupo epóxido.

25. Los compuestos poliepóxido a emplear pueden ser los poliglicidiléteres de fenoles polivalentes, por ejemplo, de pirocatequina, resorcina, hidroquinona, de 4,4'-dihidroxi-

30.

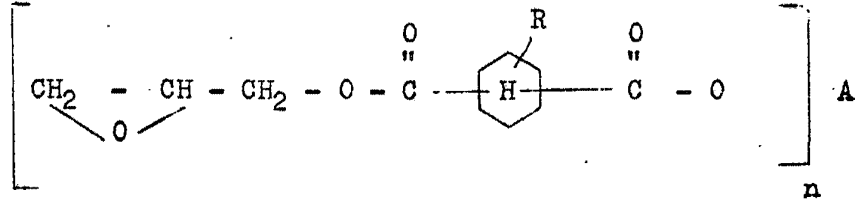
5. difenilmetano, de 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilmetano, de 4,4'-dihidroxidifenildimetilmetano (bisfenol A), de 4,4'-dihidroxidifenilmetilmetano, de 4,4'-dihidroxidifenilciclohexano, de 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilpropano, de 4,4'-dihidroxidifenilo, de 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, de tris-(4-hidroxifenil)-metano, de los productos de cloración y bromación de los difenoles antes mencionados, especialmente de bisfenol 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 han obtenido por esterificación de 2 moles de la sal sódica de un ácido oxicarboxílicos aromático con un mol de un dihalógeno-alcano o dihalógeno-dialquiléter (véase patente británica 1.017.612), de polifenoles, que se han obtenido por condensación de fenoles y halógeno-parafinas de cadena larga, conteniendo como mínimo 2 átomos de halógeno (véase la patente británica 1.024.288).
- 10.
- 15.

20. Sean mencionados, además, los glicidiléteres de alcoholes polivalentes, por ejemplo, de 1,4-butandiol, 1,4-butanediol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita y polietilenglicoles. De ulterior interés son el triglicidilisocianurato, N,N'-diepoxipropiloxamida, poliglicidiltioéter de tioles polivalentes, tales como, por ejemplo, de bismercaptometilbenceno, diglicidil-trimetilentrissulfona.

25. Entren además en consideración: los glicidilésteres de ácidos carboxílicos polivalentes aromáticos, alifáticos y ciclearifáticos, por ejemplo, ftalato de diglicidilo, isoftalato de diglicidilo, tereftalato de diglicidilo, tetrahidroftalato de diglicidilo, adipato de diglicidilo, hexahidroftalato de diglicidilo, que, en caso dado, pueden estar sustituí-
- 30.

dos por grupos metilo y los glicidil ésteres de los productos de reacción de 1 mol de un anhídrido de ácido dicarboxílico aromático o cicloalifático y 1/2 mol de un diol, o bien 1/n moles de un poliol con n grupos hidroxilo, tales como los ésteres de ácido glicidil carboxílico de fórmula general:

5.



10.

donde A significa un resto como mínimo divalente de un hidrocarburo alifático 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 y 6,

15.

o las mezclas de los ésteres de ácido glicidilcarboxílico de la fórmula general indicada (véase patente británica 1.220.702).

Preferentemente se emplean para el procedimiento de la presente invención los siguientes compuestos de poliepóxido o sus mezclas: los poliglicidiléteres de moles polivalentes, especialmente de bisfenol A; ftalato de diglicidilo, isoftalato de diglicidilo, tereftalato de diglicidilo, los poliglicidilésteres de ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos, especialmente hexahidroftalato de diglicidilo y los poliepóxidos del producto de reacción de n moles de anhídrido de ácido hexahidroftálico y/o anhídrido de ácido ftálico y 1 mol

20.

de un poliol con n grupos hidroxilo (n = número entero de 2 - 6) especialmente de 3 moles de anhídrido de ácido hexahidroftálico y/o anhídrido de ácido ftálico y 1 mol de 1,1,1-trimetilpropano.

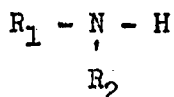
25.

Tiene especial preferencia del bisfenol A-poliglicidilpropano.

30.

Tiene especial preferencia del bisfenol A-poliglicidilpropano.

diléter. Para el procedimiento de la presente invención se emplean uno o varios compuestos de nitrógeno de la fórmula:



5.

10.

15.

20.

25.

30.

En esta fórmula R_1 y R_2 son iguales o diferentes y significan: hidrógeno; C_1 - C_{18} -alquilo, preferencia C_1 - C_6 alquilo; hidroxialquilo con 2 - 18, preferentemente 2 - 4 átomos de carbono en el grupo alquilo; β -alcoxialquilo con 2 - 18, preferentemente 2 - 4 átomos de carbono en el grupo alquilo y 1 - 4 átomos de carbono en el resto alcoxi; β -alcoxicarbonilalquilo con 2 - 18, preferentemente 2 - 4 átomos de carbono en el resto alquilo y 1 - 4 átomos de carbono en el resto alcoxi; β -cianoalquilo con 1 - 18, preferentemente 2 - 6 átomos de carbono en el resto alquilo; N-dialquilaminoalquilo con 1 - 12, preferentemente 2 - 4 átomos de carbono en el resto alquilo y 1 - 4 átomos de carbono en el grupo N-alquilamino; además R_1 y R_2 , junto con el átomo de nitrógeno, pueden formar un anillo piperidino o pirrolidino. Los grupos alquilo pueden ser lineales o ramificados.

Tienen preferencia los compuestos donde R_1 y/o R_2 significan hidrógeno, alquilo y β -hidroxialquilo.

Concretamente sean mencionados los siguientes compuestos: amoníaco, metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, n-propilamina, di-n-propilamina, isopropilamina, diisopropilamina, n-butilamina, di-n-butilamina, metilpropilamina, etilmetilamina, butilmetilamina, etilbutilamina, sec-butilamina, isobutilamina, diisobutilamina, terc.-butilamina, di-terc.-butilamina, n-amilamina, metilisoamilamina, ciclo-

5. hexilamina, dicitclohexilamina, metilciclohexasilamina, etilciclohexasilamina, propilciclohexasilamina, ciclopentilamina, dicitclopentilamina, ciclopentilmetilamina, pirrolidina, piperidina, etanolamina, 3-aminopropanol-1, 1-aminopropanol-2, N-metiletanolamina, N-feniletanolamina, 1-aminobutanol-3, N-ciclohexasilamina, N-dodeciletanolamina, N-ciclohexasilaisopropilamina, dietanolamina, diisopropanolamina, 2-amino-2-metilpropanol-3, N,N-dimetiletilediamina, N,N-dietiletilediamina, N-trimetiletilediamina, N-trietil-etilediamina.
10. En especial se emplean: amoniaco, etanolamina, dietanolamina, 1-aminopropanol-2 (= isopropanolamina) diisopropanolamina, dimetilamina, dietilamina, dibutilamina, metilamina, etilamina, butilamina(s).
15. Por 1 equivalente de epoxido se emplean 0,01 a 0,5, preferentemente 0,05 a 0,3 equivalentes de NH, amoniaco o de las aminos indicadas. Bajo equivalente de NH se entiende la cantidad de amoniaco o amina, en gramos, que esta contenida en un gramo atomo de hidrogeno enlazado con nitrogeno.
20. La reaccion de los compuestos de nitrogeno con los poliepoxidos se puede realizar de distintas formas, por ejemplo, en sustancia o en un disolvente inerte, tal como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, isobutanol, sec-butanol, terc.-butanol, ciclohexanol, 2-etilhexanol-1, benceno, xileno, tolueno, hexano, heptano, octano, isooctano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclopentanona, ciclohexanona, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de n-butilo, cloroformo, tetraclorocarbono, tricloroetano, dicloroetano, tetracloroetano, y clorobenceno.
25. La reaccion se puede realizar facilmente a temperaturas entre
30. 20 y 90°C, preferentemente 40 - 90°C. En casos excepcionales

se pueden sobrepasar estas temperaturas, tanto hacia arriba como hacia abajo.

5. Los productos de reacción de los poliepóxidos con amoníaco y/o las aminas indicadas representan β -hidroxipropiléteres, son solubles en disolventes orgánicos y están sin reticular. En todos los casos contienen aún grupos epóxido libres.

10. A continuación de la reacción de los poliepóxidos con los compuestos de nitrógeno se efectúa la reacción con ácido acrílico y/o metacrílico. Aquí se emplean por 1 equivalente de epóxido 0,5 - 0,99, preferentemente 0,7 a 0,95 equivalentes de carboxílico de ácido (met)acrílico.

15. Bajo 1 equivalente de carboxilo se entiende la cantidad de ácido carboxílico, en gramos, en la que está contenido un gramo - mol de grupos carboxilo.

20. La adición del ácido acrílico y/o metacrílico a los poliepóxidos, reaccionados con amoníaco y/o las aminas, se efectúa según métodos conocidos, por ejemplo, según el procedimiento de la patente US 3.301.743 o US 2.824.851, en sustancia o en disolventes, tal y como se mencionan para la reacción de los epóxidos con los compuestos de nitrógeno.

25. Si se desea se puede realizar la adición del ácido (met)acrílico en presencia de unos 0,01 - 3 % en peso, referido al epóxido de partida, de catalizadores, tales como terc.-aminas, hidróxidos alcalinos, sales alcalinas de ácidos carboxílicos orgánicos, mercaptanos, sulfuros dialquílicos sulfuros bis-(hidroxialquílicos), compuestos de sulfonio o de fosfonio, fosfinas, o arsinas o estibinas. Han demostrado ser convenientes temperaturas de reacción entre 40 y 90°C que, sin embargo, en 30. casos especiales se pueden sobrepasar tanto hacia arriba como

abajo.

5. En los productos finales deberán estar reaccionados como mínimo un 60 % de los grupos epóxidos existentes en el poliepóxido de partida, preferentemente un 65 - 95 %, con los compuestos de nitrógeno indicados y con el ácido (met)acrilico. Sin embargo también pueden estar reaccionados todos los grupos epóxido.

10. Para evitar una polimerización prematura indeseada de los productos de reacción polimerizables según la presente invención se recomienda agregar, ya durante su preparación, un 0,01 - 0,1 % en peso, referido a la mezcla total, de inhibidores de la polimerización o de antioxidantes.

15. Agentes auxiliares de esta clase son, por ejemplo, los fenoles y derivados del fenol, preferentemente los fenoles estéricamente impedidos que, en ambas posiciones o con relación al grupo hidroxifenólico, contienen sustituyentes alquilo con 1 - 6 átomos de carbono, aminas, preferentemente acrilaminas secundarias y sus derivados, quinonas, sales de cobre I de ácidos orgánicos o compuesto de adición de haluros de cobre I a fosfitos. Sean mencionados como ejemplo: 4,4-bis-(2,6-di-terc.-butil-fenol), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxibencil)-benceno, 4,4'-butiliden-bis-(6-terc.-butil-m-cresol), 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-bencil-fosfonato de dietilo, N,N'-bis-(β -naftil)-p-fenilendiamina, N, N'-bis-(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, fenil- β -naftilamina, 4,4'-bis-(α,α -dimetilbenzil)-difenilamina, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxihidrocinamoil)-hexahidro-s-triazina, hidroquinona, p-benzoquinona, 2,5-di-terc.-butilquinona, toluhidroquinona, p-terc.-butilpirocatequina, 3-metilpirocatequina, 4-etilpirocatequina, cloranilo, naftoquinona,

20.

25.

30.

naftenato de cobre, octoato de cobre, Cu(I)Cl/trifenilfosfito, Cu(I)Cl/trimetilfosfito, Cu(I)Cl/triscloroetilfosfito, Cu(I)Cl/tripropilfosfito, p-nitrosodimetilanilina.

- Otros estabilizadores adecuados se describen en
5. "Methoden der Organischen Chemie" (Houben Weyl), 4ª edición, tomo XIV/1, páginas 436 - 452, 756, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1.961, Muy adecuados son, por ejemplo, la p-benzoquinona y/o el hidroquinonmonometiléter en una concentración de 0,001 a 0,05 % en peso, referido a la mezcla total.
10. Los productos de reacción de la presente invención se pueden emplear en parte sin la adición de monómeros copolimerizables o de disolventes. Como, sin embargo, en muchos casos se trata de productos altamente viscosos se recomienda mezclarlos con monómeros copolimerizables para obtener viscosidades justas para su elaboración y/o variar las propiedades de los productos de endurecimiento.
15. Monómeros adecuados son: 1) los éster de ácido acrílico o metacrílico con monoalcoholes C₁-C₈- alifáticos, C₅-C₆-cicloalifáticos, C₇-C₈ aralifáticos, por ejemplo, metilacrilato, etilacrilato, N-propilacrilato, N-butilacrilato, metilhexilacrilato, 2-etilacrilato y los correspondientes ésteres de ácido metacrílico; ciclopentilacrilato, ciclohexilacrilato, o los correspondientes ésteres de ácido metacrílico; bencilacrilato, β-feniletilacrilato y los correspondientes ésteres de ácido metacrílico; 2) los hidroxialquil-ésteres del ácido acrílico o metacrílico con 2 - 4 átomos de carbono en el componente alcohol, tales como hidroxietilacrilato, 2 - hidroxipropilacrilato, 3-hidroxipropilacrilato, 2-hidroxibutilacrilato, 4-hidroxibutilacrilato o los correspondientes ésteres de ácido metacrílico; 3) los di- y polia-
- 20.
- 25.
- 30.

- crilatos así como los di- y polimetacrilatos de glicoles con 2 a 6 átomos de carbono y polioles con 3 - 4 grupos hidroxilo y 3 a 6 átomos de carbono, tales como etilenglicoldiacrilato, propandiol-1,3-diacrilato, butandiol-1,4-diacrilato, hexandiol-1,6-diacrilato, trimetilol-propantriacrilato, pentaeritritetri- y -tetraacritlato, así como los correspondientes metacrilatos, además los di(met)-acrilatos de los poliéterglicoles del glicol, propandiol-1,3, butandiol-1,4; 4) los compuestos aromáticos de vinilo y divinilo, tales como estireno, metilestireno, divinilbenceno;
- 5) La N-metilolacrilamida o N-metilolmetacrilamida, así como los correspondientes N-metilolaquiléteres con 1 - 4 átomos de carbono en el grupo alquiléter, o bien los correspondientes N-metilolaliléteres, especialmente la N-metoximetil(met)acrilamida, N-butoximetil-(met)acrilamida y N-aliloximetil(met)acrilamida;
- 6) Los vinilalquiléteres con 1 - 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, tales como vinilmetiléteres, viniletiléter, vinilpropiléter, vinilbutiléter;
- 7) Trimetilolpropandialiléter-mono(met)acrilato, vinilpiridina, N-vinilcarbazol, trialilfosfato, trialilisocianurato, y otros.

También se pueden emplear mezclas de uno o varios de los monómeros antes mencionados. Los aditivos ascienden aproximadamente a un 5 - 50 % en peso, preferentemente 20 - 40 % en peso, referido a la mezcla de los productos de reacción de la presente invención y monómeros adicionales.

Asimismo es posible ajustar una viscosidad adecuada mediante mezcla con disolventes inertes, tales como acetato de butilo, acetato de etilo, acetona, etilmetilcetona,

5. dietilcetona, ciclohexano, ciclohexanona, ciclopentano, ciclohexanona, n-heptano, n-hexano, n-octano, isooctano, cloruro metilénico, cloroformo, 1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano, 1,1,2-tricloroetano, tetraclorocarbono. Para lograr una viscosidad justa para su elaboración se pueden agregar un 5 a 50 % en peso, preferentemente un 20 - 40 % en peso, referido a la mezcla de producto de reacción de la presente invención y disolvente. Naturalmente también es posible emplear mezclas de monómeros adicionales y disolventes, dentro de las proporciones cuantitativas indicadas. El endurecimiento (secado al aire) de los productos de reacción de la presente invención, en caso dado en mezcla con otros monómeros copolimerizables, se puede efectuar mediante radiación energética, tal como luz ultravioleta, rayos electrónicos, rayos gama o en presencia de sustancias suministradoras de radicales, tales como iniciadores térmicos de la polimerización. Preferentemente se emplean los productos de reacción de la presente invención como masas de revestimiento endurecibles por luz ultravioleta, consistiendo su ventaja especial que también endurecen en presencia de oxígeno del aire en tiempos muy breves. Para esta aplicación es necesaria la adición de fotoiniciadores.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Como fotoiniciadores son adecuados los compuestos empleados usualmente, por ejemplo, benzofenona, así como en general los compuestos cetoaromáticos que se derivan de la benzofenona, tales como las alquilbenzofenonas, las benzofenonas halógenometiladas según la publicación alemana DOS 1.949.010, la cetona según Michlers, la antrona, las benzofenonas halogenadas. Además son adecuadas la benzofina y sus derivados, tal y como se describen en las publicaciones alema-
- 30.

nas DOS 1.769.168, 1.769.853, 1.769.854, 1.807.297, 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, tales como, por ejemplo, β -metil-antraquinona, terc.-butilantraquinona y éster del ácido antraquinóncarboxílico, así como el éster oxímico según la publicación alemana DOS 1.795.089.

5.

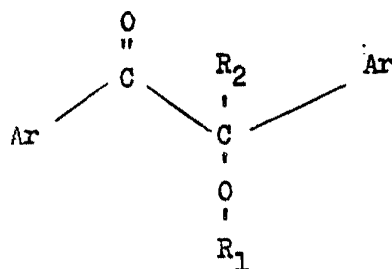
10.

Si los productos de reacción de la presente invención se endurecen sin ulteriores monómeros, se emplean como fotoiniciadores preferentemente los ésteres de oxima según la publicación alemana DOS 1.795.089, así como los derivados de benzofenona de la publicación alemana DOS 1.949.010.

15.

Con especial preferencia se emplean en el endurecimiento de los productos de reacción de la presente invención, en caso dado en presencia de ulteriores monómeros, los derivados de benzoina de fórmula general:

20.



25.

donde Ar significa un resto aromático insustituido o sustituido por alquilo, alcoxi, halógeno; R₁ significa un resto C₁ - C₁₂- alquilo de cadena recta o ramificada, cicloalquilo, tal como ciclohexilo, tetrahidropiraniolo, 1-metoxietilo; R₂ significa alilo, bencilo, en caso dado sustituido por halógeno, o el resto - CH₂-CH₂-X, donde X significa CN, CONH₂ y COOR₃ y R₃ significa H, C₁-C₁₀-alquilo inferior.

30.

Preferentemente significa Ar fenilo, R₁ significa

un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 - 4 átomos de carbono y R_2 significa alquilo o el resto $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X}$, donde X significa CN y COOR_3 , donde R_3 significa $\text{C}_1 - \text{C}_4$ - alquilo.

5. Compuestos adecuados de este tipo (véase la publicación alemana DOS 1.769.854) son, por ejemplo, los siguientes:
- α -alilbenzoinmetiléter, α -alilbenzoinisopropiléter, α -alilbenzoinetiléter, α -alilbenzoindutiléter, α -alilbenzoinpropiléter,
10. α -alilbenzoinoctiléter, α -alilbenzoindodeciléter, α -bencilbenzoinmetiléter, α -bencilbenzoinetiléter, α -bencilbenzoinpropiléter, α -bencilbenzoinisopropiléter, α -(2-cianetil)-benzoinetiléter, α -(2-cianetil)-benzoinpropiléter, α -(2-cianetil)-benzoinetiléter, α -(2-cianetil)-benzoinpropiléter,
15. α -(2-cianetil)-benzoinisopropiléter, α -(2-cianetil)-benzoinbutiléter, α -(2-cianetil)-benzoinisobutiléter, α -(2-cianetil)-benzoinhexiléter, α -(2-cianetil)-benzoinoctiléter, α -(2-cianetil)-benzoindodeciléter, α -(2-cianetil)-benzoinisooctiléter, α -(2-carboxietil)-benzoinmetiléter, α -(2-carboxietil)-benzoinetiléter, α -(2-carboxietil)-benzoinpropiléter,
20. α -(2-carboxietil)-benzoinisopropiléter, α -(2-carboxietil)-benzoinbutiléter, α -(2-carboxietil)-benzoinisobutiléter, α -(2-carboxietil)-benzoinhexiléter, α -(2-carboxietil)-benzoinoctiléter, α -(2-carboxietil)-benzoindodeciléter, α -(2-carboxietil)-benzoinisooctiléter, α -(2-carbometoxietil)-benzoinmetiléter, α -(2-carbometoxietil)-benzoinetiléter, α -(2-carbometoxietil)-benzoinpropiléter, α -(2-carbometoxietil)-benzoinisopropiléter, α -(2-carbometoxietil)-benzoinbutiléter, α -(2-carbometoxietil)-benzoinisobutiléter, α -(2-carbometoxietil)-benzoinhexiléter, α -(2-carbometoxietil)-ben-
25. α -(2-carbometoxietil)-benzoinoctiléter,
30. α -(2-carbometoxietil)-benzoinisooctiléter,

- zoinoctiléter, α -(2-carbometoxietil)-benzoindodeciléter,
 α -(2-carbometoxietil)-benzoinisooctiléter, α -(2-carboetoxie-
til)-benzoinmetiléter, α -(2-carboetoxietil)-benzoinetiléter,
 α -(2-carboetoxietil)-benzoinpropiléter, α -(2-carboetoxietil)-
5. benzoinisopropiléter, α -(2-carboetoxietil)-benzoinbutiléter,
 α -(2-carboetoxietil)-benzoinisobutiléter, α -(2-carboetoxie-
til)-benzoinhexiléter, α -(2-carboetoxietil)-benzoinoctiléter,
 α -(2-carboetoxietil)-benzoindodeciléter, α -(2-carboetoxie-
til)-benzoinisooctiléter, α -(2-carbopropoxietil)-benzoinme-
10. tiléter, α -(2-carbopropoxietil)-benzoinetiléter, α -(2-carbo-
propoxietil)-benzoinpropiléter, α -(2-carbopropoxietil)-benzo-
inisopropiléter, α -(2-carbopropoxietil)-benzoinbutiléter,
 α -(2-carbopropoxietil)-benzoinisobutiléter, α -(2-carbopropo-
xietil)-benzoinhexiléter, α -(2-carbopropoxietil)-benzoinoc-
15. tiléter, α -(2-carbopropoxietil)-benzoindodeciléter, α -(2-
carbopropoxietil)-benzoinisooctiléter, α -(2-carbo-n-butoxi-
etil)-benzoinmetiléter, α -(2-carbo-n-butoxietil)-benzoinetil-
éter, α -(2-carbo-n-butoxietil)-benzoinpropiléter, α -(2-car-
bo-n-butoxietil)-benzoinisopropiléter, α -(2-carbo-n-butoxie-
20. til)-benzoinbutiléter, α -(2-carbo-n-butoxietil)-benzoiniso-
butiléter, α -(2-carbo-n-butoxietil)-benzoinhexiléter, α -(2-
carbo-n-butoxietil)-benzoinoctiléter, α -(2-carbo-n-butoxietil)-
benzoindodeciléter, α -(2-carbo-n-butoxietil)-benzoinisooctil-
éter, α -(2-carboisooctoxietil)-benzoinmetiléter, α -(2-car-
25. boisooctoxietil)-benzoinetiléter, α -(2-carboisooctoxietil)-
benzoinpropiléter, α -(2-carboisooctoxietil)-benzoinisopro-
piléter), α -(2-carboisooctoxietil)-benzoinbutiléter, α -(2-car-
boisooctoxietil)-benzoinisobutiléter, α -(2-carboisooctoxietil)-
benzoinhexiléter, α -(2-carboisooctoxietil)-benzoinoctiléter,
30. α -(2-carboisooctoxietil)-benzoinindodeciléter, α -(2-carboi-

sooctoxietil)-benzoinisooctiléter, α -(2-carbonamidoetil)-benzoinmetiléter, α -(2-cianetil)-benzointetrahidropiraniléter, α -(2-cianetil)-benzoin-1-metoxietiléter, α -(2-carbometoxietil)-benzointetrahidropiraniléter, α -(2-carboetoxietil)-benzoin-(1-metoxietiléter), α -(2-carbo-n-butoxietil)-benzointetrahidropiraniléter, α -(2-carbo-isooctoxietil)-benzointetrahidropiraniléter.

5.

10.

Mediante el empleo de estos derivados de benzoina α -sustituidos especiales, como fotoiniciadores, se logra sorprendentemente la obtención de mezclas endurecedoras bajo la luz ultravioleta a base de ésteres de ácido acrílico poli-funcionales que, con máxima reactividad bajo los efectos de la luz ultravioleta, presentan una estabilidad al almacenamiento prácticamente ilimitada bajo oscuridad.

15.

20.

El empleo de los derivados de benzoina, especialmente de los benzoinéteres, como fotoiniciadores, es conocida y ya se ha descrito ampliamente en la literatura (por ejemplo, H.G. Heine, H.J. Rosenkranz, H. Rudoph, Angew, Chemie 84, 1.032 - 1.036, 1.972). También es conocido el hecho de que en el pasado se han efectuado numerosos ensayos para mejorar la estabilidad al almacenamiento insatisfactoria de los sistemas compuestos de resinas capaces de polimerización, que llevan grupos monómeros de vinilo y derivados de benzoina como foto-iniciadores, mediante estabilizadores (véase la publicación alemana DAS 1.902.930) y mediante la selección de determinados derivados de benzoina.

25.

30.

Especialmente en los sistemas, ampliamente difundidos hoy día en la industria de las lacas, compuestos de resina de poliéster insaturada y estireno, se pudo hallar una solución satisfactoria al problema de la estabilidad al alma-

5. cenamiento bajo oscuridad mediante el empleo de benzoinéteres secundarios (véase publicación alemana DAS 1.694.149). También los derivados de benzoina α -sustituidos, empleados preferentemente en la presente invención, se caracterizan en las resinas de poliéster insaturadas, endurecedoras bajo luz ultravioleta, por una buena estabilidad al almacenamiento bajo oscuridad (véase patente US 3.607.693). Para los presentes sistemas de resinas endurecedoras bajo luz ultravioleta, conteniendo resinas epóxido modificadas con ácido acrílico,
10. no se pudo encontrar hasta ahora sin embargo, un fotoiniciador a base de benzoina que diera mezclas estables al almacenamiento bajo oscuridad, aunque solo fuera limitadamente. Los derivados de benzoina, que se pueden emplear en las resinas de poliéster para mezclas almacenables, por ejemplo, los
15. benzoinéteres de alcoholes secundarios, originan en el presente sistema de resina altamente reactivo ya en el plazo de pocas horas de almacenamiento a 60°C, o bien después de almacenar durante 1 día a temperatura ambiente, una gelificación total.
20. Este sistema tiene, con respecto a su tendencia a la polimerización, una reacción en un múltiplo superior que por ejemplo los ésteres de ácido acrílico monofuncionales o las resinas de poliéster insaturadas.
25. Per esta razón fué sorprendente, y en ninguna forma previsible, que al emplear los benzoinéteres α -alquilados como fotoiniciadores en estos sistemas de resina no se observase ninguna perturbación en la estabilidad al almacenamiento bajo oscuridad.
30. Al mismo tiempo disponen estos fotoiniciadores de una excelente reactividad, en ninguna forma reducida en compa-

ración con los derivados de benzoína conocidos.

5. Las masas de revestimiento altamente reactivas estables al almacenamiento, con esta reactividad y para las mismas finalidades de empleo, solamente se podían preparar hasta ahora empleando una mezcla de fotoiniciador compuesta de benzofenona o bencilo y cetona de Michlers. Indicadores correspondientes figuran, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 2.345.624.

10. Una mezcla de iniciador de estas conduce, sin embargo, al endurecer bajo luz ultravioleta, a revestimientos muy teñidos de amarillo, por lo que su margen de aplicación queda muy limitado.

15. Los derivados de benzoína α -sustituido no producen, por el contrario, al ser empleados en espesores de capa delgados (2 - 20 μ) prácticamente ningún descoloreamiento. Las masas endurecedoras bajo luz ultravioleta preparadas con ellos son, por lo tanto, especialmente adecuadas para cualquier recubrimiento de papel, maderas claras y materiales sintéticos.

20. Los fotoiniciadores mencionados que, según la finalidad de empleo de las masas de la presente invención, se emplean en cantidades entre 0,1 y 20 % en peso, preferentemente 0,1 - 5 % en peso, referido a los componentes polimerizables, se pueden emplear como sustancia individual, o debido a los efectos sinérgicos frecuentemente más ventajosos, también en combinación entre sí.

25. Frecuentemente puede ser conveniente emplear ulteriores aditivos, bien sea para mejorar las propiedades formadoras de película de las masas de resina o también para obtener una superficie de las capas especialmente resistente a

30.

los arañazos. Así es posible, sin más, una mezcla con otros tipos de resina, por ejemplo, con resinas de poliéster saturadas o insaturadas.

5. Preferentemente se emplean las resinas en cantidades de un 1 - 50 % en peso, referido a los componentes polimerizables. En principio se debieran emplear, sin embargo, solo aquellas resinas, y limitar sus cantidades, de manera que no se presente una influenciación de la reactividad. Resinas de la laca adecuadas, usuales en la industria de las lacas, se describen en "Lackrohstofftabellen" de E. Karsten, 5ª edición, Curt R. Vincentz Verlag Hannover, 1.972, páginas 74 - 106, 195 - 258, 267 - 293, 335 - 347, 357 - 366.

10. Aditivos ventajosos, que pueden conducir a un ulterior aumento de la reactividad, son determinadas aminas terciarias, tales como por ejemplo trietilamina y trietanolamina. De eficacia similar es la adición de compuestos mercapto tales como dodecilmercaptano, éster de ácido tioglicólico, tiofenol o mercaptoetanol. Los mencionados compuestos se emplean preferentemente en cantidades de 0 a 5 % en peso, referido a los componentes polimerizables.

15. Como fuente de rayos para la realización de la fotopolimerización se pueden emplear irradiadores artificiales cuya emisión se encuentre en la zona de 2.500 - 5.000 Å, preferentemente 3.000 - 4.000 Å. Son ventajosas las lámparas de vapor de mercurio, de xenón y de wolframio, especialmente los irradiadores de alta presión de mercurio.

20. Por regla general se pueden endurecer a una película capas de los productos de reacción de la presente invención con un espesor entre 1 μm y 1 milímetro (1 μm = 10⁻³ mm) en menos de 1 segundo si se irradian con la luz de una lámpa-

30.

ra de alta presión de mercurio separada a 8 cm, por ejemplo, del tipo HTQ -7 de la firma Philips.

5. Si en el empleo de las masas de resina de la presente invención, como revestimientos endurecedores bajo luz ultravioleta, se emplean simultáneamente materiales de carga, entonces estos estarán limitados a aquellos que por su comportamiento de absorción no influencien el proceso de polimerización. Por ejemplo se pueden emplear talco, espato pesado, creta, yeso, ácidos silícicos, amianto molturado y espato ligero,
10. como materiales de carga permeables a la luz.

15. Si al endurecimiento se efectúa por iniciadores térmicos o por irradiación rica en energía, por ejemplo, irradiación de electrones o irradiación γ , entonces se pueden emplear, en principio, todos los materiales de carga, pigmentos y materiales de refuerzo que se utilizan generalmente en la química de las lacas.

20. Si las resinas de la presente invención se endurecen en presencia de un 0,1 a 10,0 % en peso, referido a los componentes polimerizables, de iniciadores térmicos de la polimerización, entonces pueden tener espesores de capa de un $1 \mu\text{m}$ a 1 mm.

25. Iniciadores térmicos de la polimerización adecuados son, por ejemplo, los peróxidos diacíclicos, tales como peróxido diacetílico, peróxido dibenzofílico, peróxido di-p-clorobenzofílico, peróxido dilaurofílico, éster de peróxi, tal como peroxidicarbonato de terc.-butilo, peróxidos de alquilo, tales como bis-(terc.-butilperoxibutano), peróxido dicumílico, peróxido terc.-butilcumílico, hidroperóxidos tales como hidroperóxido cumílico, hidroperóxido terc.-butílico,
30. peróxidos cetónicos, tales como hidroperóxido ciclohexanónico,

hidroperóxido metiletilcetónico, peróxido acetilacetónico o azodiisobutirodinitrilo. Frecuentemente es ventajoso agregar a los iniciadores térmicos de la polimerización aceleradores, tales como aminas aromáticas, sales de cobalto o de vanadio de ácidos orgánicos.

5.

Los tiempos de secado de los productos de reacción de la presente invención, en caso dado en mezcla con ulteriores monómeros copolimerizables y/o disolventes, en presencia de iniciadores de la polimerización térmicos y en caso dado aceleradores pueden ascender de 5 a 8 horas.

10.

La aplicación de los revestimientos sobre sustratos adecuados se puede realizar mediante métodos usuales en la industria de las lacas, tales como por pulverización, por laminación, por espátula, por estampación, por inmersión, por inundación, por aplicación a brocha o a pincel.

15.

Sustratos adecuados son: papel, cartones, cuero, madera, materiales sintéticos, textiles, materiales cerámicos, metales, preferentemente, papel y cartones. Como los agentes de revestimiento endurecen en fracciones de segundo hasta pocos segundos a películas con excelentes propiedades mecánicas es, por ejemplo, posible un proceso de recubrimiento de papel a la velocidad de elaboración usual en la industria de la impresión.

20.

Las viscosidades indicadas en los ejemplos se midieron en la copa DIN-4 (tobera de 4 mm) según DIN 53 211 y por el tiempo de salida, determinado en segundos.

25.

El irradiador Philips HTQ-7 empleado es una lámpara de alta presión de mercurio de la firma Philips.

30.

Las durezas al pédulo se determinaron con el pédulo según Koenig según DIN 53 157, Edición Mayo 1.971.

Bajo secado de perlitas se entiende la determinación del grado de secado según DIN 53 150, edición abril 1.971.

5. Con la comprobación de punzón se determina el secado superficial de los aglutinantes de lacas secadores al aire. Para ello se oprime papel azul, mediante un reticulador, sobre la superficie. La impresión del papel azul sobre la superficie de la laca es una medida del grado del secado. La determinación de las etapas de enjuiciamiento es 0 = seco; 1 = casi libre de pegajosidad; 2 = seco al polvo; 3 = pegajoso; 4 = muy pegajoso; f = líquido.
- 10.

Los porcentajes en los ejemplos se refieren al peso.

Ejemplo 1

15. 6.800 g de Bisfenol-A-bis-glicidiléter (equivalente epóxido 190) se calientan a 60°C en un matraz de 3 cuellos, de 10 litros de capacidad, dotado de agitador, embudo goteador y refrigerador de reflujo. A esta temperatura se introduce 42,5 g (2,5 moles) de amoniaco gaseoso, en el plazo de 20 minutos, en el líquido de reacción. A continuación se agregan 68,4 g de tiodiglicol (catalizador) y se gotean 1.386 g
20. (19,25 moles) de ácido acrílico a 60°C en el plazo de 3 horas. Se sigue agitando a 60°C hasta alcanzar un índice de acidez de 0 (titración con n/10 de NaOH/azul tímólico) y después se enfría a temperatura ambiente.

Aplicación:

25. a) 96 partes en peso del producto de reacción del ejemplo 1 se mezclan con 4 partes en peso de benzoínisopropiléter y con acetato de butilo se ajusta a una viscosidad que corresponda a un tiempo de salida de 20 segundos en la copa DIN 4. A continuación se aplica la mezcla con un revestidor
30. manual con un espesor de capa de 15 μ sobre pliegos de papel

impresos y se endurece bajo un irradiador Philips HTQ-7 a una separación de 8 cm. La película de laca endurecida era a continuación resistente a los disolventes y estaba libre de pegajosidad. Resultados: véase tabla I.

5. b) 96 partes en peso de la resina (producto de reacción del ejemplo 1) se mezclan con 4 partes en peso de 1-fenil-1,2-propandiol-2-0-benzoiloxima nuevamente se ajusta con acetato de butilo a 20 segundos de tiempo de salida en la copa DIN-4. A continuación se procede como descrito bajo a) y se obtiene una película sólida a los disolventes y libre de pegajosidad. Resultados: véase tabla I.
10. c) 96 partes en peso del producto de reacción del ejemplo 1 se mezclan con 4 partes en peso de benzofenona y 1 parte en peso de trietanolamina y la mezcla se ajusta con acetato de butilo a una viscosidad que corresponda a 20 segundos de tiempo de salida en la copa DIN-4. A continuación se procede como bajo a). La película endurecida era sólida a los disolventes y estaba libre de pegajosidad. Resultados: véase tabla I.
15. d) Ejemplo comparativo con respecto a la publicación alemana DOS 2.221.335:
- 96 partes en peso de una resina de poliéster insaturada, de secado al aire, de 2.550 g de ácido fumárico, 451 g de propilenglicol-1,2, 1.441 g de dietilenglicol, 941 g de trimetilolpropandialéther, 428 g de dietilenglicolmonobutiléther se mezcló con 4 partes en peso de benzoinisopropiléter y se ajustó con acetato de butilo a un tiempo de salida de 20 segundos en la copa DIN-4. A continuación se procedió como descrito bajo a) y se preparó una película sobre pliegos de papel impresos. Para el endurecimiento a una película re-
- 20.
- 25.
- 30.

sistentes a los disolventes y libre de pegajosidad se precisó de un tiempo de exposición considerablemente más largo.

Véase tabla II.

TABLA I

5. Resina de epóxido secador al aire, según el ejemplo 1.

4% de fotoiniciador	Tiempo de exposición (seg)
Benzoinisopropiléter	2
1-fenil-1,2-propandiol-2-O-benzoiloxima	1
Benzofenona + 1 % en peso de trietanolamina	1

10.

TABLA II

15.

Resina de poliéster secadora al aire según DOS 2.221.335.

4 % de fotoiniciador	Tiempo de exposición (seg)
Benzoinisopropiléter	5

20.

Ejemplo 2

25.

A 6.800 g de bis-fenol-A-bis-glicidiléter (equivalente epóxido 190) se gotearon en un matraz de 3 cuellos de 10 litros provisto de embudo goteador, agitador y termómetro, a 60°C, 3 moles = 315,0 g de dietanolamina en el transcurso de 3 horas. Después de agitar durante 2 horas se agregaron 68 g de trietilamina (catalizador) y a continuación 2.160 g (30 moles) de ácido acrílico, en el transcurso de 2 horas, a 60°C. Después de haber alcanzado un índice de acidez de

30.

O se estabilizó con 0,02 % en peso de hidroquinónmonometiléter y se enfrió a 20°C.

Aplicación:

5. 96 partes en peso del producto de reacción según el ejemplo 2. Se mezclaron en cada caso con 4 partes en peso de benzoinisopropiléter, 1-fenil-1,2-propandiol-2-0-benzoiloxima y benzofenona, así como, en cada caso, con 1 % en peso de trietanolamina y a continuación se diluyó con acetato de butilo hasta medir un tiempo de salida de 20 segundos en la copa
10. DIN-4. A continuación se aplicó la mezcla con un revestidor manual en una capa de unos 15 μ de espesor sobre pliegos de papel impreso y se irradió bajo una lámpara irradiadora Philips HTQ-7 a una separación de 8 cm hasta obtener una película sólida a los disolventes y libre de pegajosidad.

15. La tabla III indica los tiempos de irradiación.

TABLA III

Resina de epóxido secadora al aire según el ejemplo 2.

20.

4 % de fotoiniciador	Tiempo de exposición (seg)
Benzoinisopropiléter	2
1-fenil-1,2-propandiol-2-0-benzoiloxima	0,9
Benzofenona + trietanolamina	0,8

25. Ejemplo 3

- 3.400 g de bisfenol-A-bis-glicidiléter se calentaron en un matraz de 3 cuellos de 6 litros de capacidad provisto de agitador, embudo goteador y refrigerador de reflujo a
30. 60°C.

5. A continuación se agregaron 160,5 g de etanolamina al 95 % en peso (2,5 moles) en el plazo de 3 horas. Después se agregaron 34 g de tioglicol y 600 g (8,35 moles) de ácido acrílico en un periodo de 2 horas. Después de seguir agitando durante 2 horas se estabilizó con un 0,02 % en peso de hidroquinonmonometiléter, que se enfrió a temperatura ambiente.

10. 96 partes en peso del producto de reacción según el ejemplo 3 se mezclaron, en cada caso, con 4 partes en peso de los fotoiniciadores indicados en la tabla III y con butilacetato se ajustó a una viscosidad que correspondía a un tiempo de salida de 20 segundos en la copa DIN-4. Con revestidor manual se aplicó una capa de 15 μ de espesor de la mezcla sobre pliegos de papel estampados y se irradió como en el ejemplo 1 a) durante los siguientes tiempos.

15.

TABLA IV

Resina de epóxido secadora al aire según el ejemplo 3:

20.

4% de fotoiniciador	Tiempo de irradiación (seg)
Benzoinisopropiléter	2
1-fenil-1,2-propandion-2-0-benzodioxina	0,9
Benzofenona + trietanolamina	0,8

25.

Ejemplo 4

30.

70 partes en peso del producto de reacción del ejemplo 1 se disolvieron en 30 partes en peso de metacrilato de metilo y se mezclaron con 2,5 partes en peso de benzoinisopropiléter, 1-fenil-1,2-propandiol-2-0-benzodioxina y ben-

zofenona/1% de trietanolamina.

5. La mezcla se aplicó con un estirador de películas en una capa de 500/μ de espesor sobre placas de vidrio y se irradió durante 30 segundos bajo tubos luminosos superactínicos (OSRAM-I-40 Watt/70-1, o Philips Tlak 40 Watt/05) así como durante 10, o bien 18 segundos bajo un irradiador de alta presión de mercurio (Philips HTQ-7) a una separación de 10 cm.

10. Después de almacenar bajo oscuridad durante 1 hora se determinaron las durezas de péndulo según Albert-Koenig. Se obtuvieron los siguientes resultados:

TABLA V

Durezas de péndulo según DIN 53 157 (en seg.)

15.

2,5% de fotoiniciador	10 seg HTQ	18 seg HTQ
Benzoinisopropiléter	178	182
1-fenil-1,2-propandio-2-O-benzoiloxima	187	190
Benzofenona + 1% de trietanolamina	186	190

20.

Ejemplo 5

25. Se preparó una mezcla de 70 partes en peso del producto de reacción del ejemplo 2, 30 partes en peso de estireno y 2,5 % en peso de los fotoiniciadores indicados en la tabla VI y se aplicó bajo las condiciones del ejemplo 4, sobre placas de vidrio, se endureció y comprobó. Se obtuvieron los siguientes resultados.

TABLA VI

Durezas de péndulo según DIN 53 157 (en seg.)

2,5% de fotoiniciador	10 seg. HTQ	18 seg HTQ
Benzoinisopropiléter	-	19
1-fenil-1,2-propandio- 2-O-benzoiloxima	186	195

5.

10.

Ejemplo 6:

70 partes en peso del producto de reacción del ejemplo 1 se mezclaron con 30 partes en peso de metilmetacrilato y con un 2 % de peróxido benzófico (al 100%) así como con 1 % de dietilanilina. A continuación se aplicó con un estirador de películas en una capa de 500 μ de espesor sobre placas de vidrio se midieron los tiempos hasta el secado a las perlititas y hasta la comprobación al punzón "0".

15.

Ejemplo comparativo

70 g de un poliéster obtenido por condensación de 1.765 partes en peso de anhídrido de ácido maléico, 756 partes en peso de etilenglicol, 405 partes en peso de 1,3-butanoldiol y 1.540 partes en peso de trimetilolpropano-dialéter se estabilizaron con 0,83 partes en peso de hidroquinona y se disolvieron en 30 g de estireno. 100 partes en peso de la mezcla obtenida se mezclan con 20 partes en peso de estireno y a continuación con 2 partes en peso de peróxido benzófico y 1 parte en peso de dimetilanilina. Después se aplicó una película de 500 μ de espesor sobre placas de vidrio y se midió el tiempo hasta el secado a las perlititas y hasta la comprobación al punzón "0".

20.

25.

30.

TABLA VII

Tiempos de secado con endurecimiento convencional

	Secado a perlitas (min)	Comprobación al punzón (Std.)
Mezcla de resina según el ejemplo 6	80	4 - 5
Poliéster según el ejemplo comparativo	100	8

5.

10.

Ejemplo 7

680 partes en peso de bisfenol-A-bis-glicidiléter (equivalente epóxido 190) se calentaron en un matraz de 3 cuellos provisto de agitador, embudo goteador y refrigerador de reflujo, a 60°C. A continuación se introdujeron en la solución 4,25 partes en peso de amoníaco gaseoso en el transcurso de 20 horas.

15.

Se agregaron 6,8 partes en peso de tiodiglicol, se gotearon 193 partes en peso de ácido acrílico asimismo a 60°C durante 3 horas. Se enfrió a temperatura ambiente al alcanzar un índice de acidez de 0.

20.

96 partes en peso de la resina se mezclaron con 4 partes en peso de α -(β -carbometoxi)-etilbenzoinisopropiléter y se ajustó con acetato de butilo en la copa DIN 4 a 20°C a una viscosidad de 20 segundos. A continuación se aplicó la mezcla con un revestidor manual (15 μ) sobre pliegos de papel impresos y se endureció bajo el irradiador Philips HTQ-4 a una separación de 8 cm. El tiempo de exposición hasta lograr el endurecimiento total necesario fué de 1 segundo.

25.

30.

Al almacenar durante 4 semanas a 60°C se varió la mezcla de manera que un preparado correspondiente con un 4 %

en peso de benzoinisopropiléter gelificó en el transcurso de 18 horas.

Ejemplo 8

5. 70 partes en peso del producto de reacción modificado con amina del ejemplo 3 se disolvieron en 30 partes en peso de metilmetacrilato y se mezcló con 2,5 partes en peso de los fotoiniciadores mencionados en la tabla VIII. Las mezclas se aplicaron con un estirador de película en un espesor de capa de 500 μ sobre placas de vidrio y se irradiaron durante 30
10. segundos bajo tubos luminosos superactínicos y durante 10 o bien 18 segundos bajo un irradiador de alta presión de mercurio (Philips HTQ 7) a una separación de 10 cm. Después de enfriar las capas a temperatura ambiente se midieron según DIN 53 157 las siguientes durezas al péndulo.

15. TABLA VIII

	10 seg. Irradiador HTQ	18 segundos irradiador HTQ
α -(β -carbometoxi)-atilbenzoinisopropiléter	170 seg.	190 seg.
α -Alilbenzoinathiléter	182	190
20. Benzoinisopropiléter (Ejemplo comparativo)	178	182

25. El ensayo comparativo con benzoinisopropiléter había gelificado después de almacenar durante 1 día a temperatura ambiente, las dos otras muestras estaban, después de 9 semanas a temperatura ambiente, aún sin variar.

Además se emplearon los fotoiniciadores que figuran a continuación obteniéndose las durezas al péndulo indicadas.

Fotoiniciador	Dureza: de péndulo según DIN 53 157 (in seg.)		
	10 seg HTQ	18 seg HTQ	
5.	✓-metilbenzoinmetiléter	169	173
	✓-metilbenzoinaliléter	180	184
	✓-benzilbenzoinmetiléter	174	179
	✓-atilbenzoinéthiléter	176	180
	✓-alilbenzoinathiléter	168	174
10.	2-cianoetilbenzoinisopropiléter	169	174
	✓-(2-carbatoxiétil)-benzoinisopropiléter	179	184
	✓-(2-carbonamidoetil)-benzoinmetiléter	173	179
15.	✓-(2-metoxicarbonil)-benzoinisopropiléter	178	183
	✓-(hidroximetilbenzoinisopropiléter	176	186

Ejemplo 9

20. A 2.780 g de diglicidiléter de ácido hexahidroftálico (equivalente epoxi 172) se calentaron en un matraz de 3 cuellos de 6 litros de capacidad provisto de agitador, embudo goteador y refrigerador de reflujo, a 60°C. A esta temperatura se gotearon entonces 157,5 g (1,5 moles) de dietanolamina en el transcurso de 2 horas. Después de agitar durante otras 2 horas se agregaron 29,3 de tiodiglicol y se gotearon 710 g (9,3 moles) de ácido acrílico a 60°C en el plazo de 3 horas. Se agitó a esta temperatura hasta el índice de acidez 0 (titración con n/10 NaOH/azul de timol) y después se enfrió a temperatura ambiente.
- 25.
- 30.

Empleo

5. 96 partes en peso del producto de reacción del ejemplo 9 se mezclaron con 4 partes en peso de α -(2-cianetil)-benzoinetiléter, 1-fenil-1,2-propandirol-2-0-benzoiloxima así como 4 partes en peso de benzofenona/1 % en peso de trietanol amina, y a continuación se diluyó con acetato de butilo hasta medir un tiempo de salida de 20 segundos en la copa DIN 4. A continuación se aplicó la mezcla con un revestidor manual en un espesor de capa de unos 15 μ sobre pliegos de papel impresos y se irradió bajo un irradiador Philips PTQ-7 a una separación de 8 cm hasta obtener una película sólida a los disolventes (ciclohexanona) y libre de pegajosidad. La tabla IX indica los tiempos de irradiación.

TABLA IX

15. Resina epóxido secadora al aire según el ejemplo 9.

4 % de fotoiniciador	Tiempo de exposición (seg)
α -(2-cianetil)-benzoinetiléter	2
1-fenil-1,2-propandirol-2-0-benzoiloxima	1
Benzofenona + 1 % en peso de trietanolamina	1,0

25. NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar

30.

