



⑩ ES	⑪ NUMERO 447.643	⑩ A1
	⑫ FECHA DE PRESENTACION 6.5.76	

PATENTE DE INVENCION

⑬ PRIORIDADES: ⑭ NUMERO 575.252 (parcial)	⑮ FECHA 7.5.75	⑯ PAIS EE.UU
----------------------------------------------------	-------------------	-----------------

⑰ FECHA DE PUBLICIDAD	⑱ CLASIFICACION INTERNACIONAL C08L	⑲ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
-----------------------	---------------------------------------	-------------------------------------

⑳ TITULO DE LA INVENCION  
"METODO DE PREPARAR UN REVESTIMIENTO CURABLE POR RADIACION"

㉑ SOLICITANTE (S)  
DENNISON MANUFACTURING COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
300 Howard Street, Framingham, Massachusetts 01701, Estados Unidos de América

㉒ INVENTOR (ES)  
Karl Brack

㉓ TITULAR (ES)

㉔ REPRESENTANTE  
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 63.011)

REVESTIMIENTOS CURABLES POR RADIACIONANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a revestimientos curables por radiación, y curados por radiación, para producir películas, tintas, barnices, revestimientos exteriores y revestimientos despegables. La invención se refiere también a métodos para fabricar los revestimientos y a materiales prepolímeros adecuados para la preparación de los mismos. Los revestimientos son curables por diversas formas de "radiación", que es el término utilizado para la radiación electromagnética, tales como la radiación ultravioleta, y también para arco de plasma y bombardeo con haces de electrones.

Es deseable que los revestimientos y tintas para papel, hojas metálicas delgadas, película, paneles, baldosas y otras superficies puedan aplicarse fácilmente, sean resistentes a los disolventes y a la abrasión, y sean tenaces y flexibles. Es también deseable eliminar los disolventes, a fin de reducir el coste, evitar la contaminación, y lograr un comportamiento mejorado. Además, si pueden obtenerse superficies con baja adhesión, las mismas pueden utilizarse para impresión por calco, para hojas de recubrimiento provisionales para proteger los adhesivos sensibles a la presión, y para la manipulación expeditiva de múltiples artículos en maquinaria o similares.

Los revestimientos curables por radiación existentes, si bien son útiles para muchos fines, no satisfacen suficientemente los criterios precedentes, o bien aquellos tienen robustez, resistencia a la abrasión y resistencia a los disolventes escasas, o bien requieren lar

5 gos tiempos de exposición a la radiación, especialmente a la luz ultravioleta. Los materiales adecuados de baja adhesión utilizados hasta ahora han requerido una disolución en disolvente, o han tenido que aplicarse como masas fundidas o colas calientes.

#### OBJETOS DE LA INVENCION

10 Un objeto de la presente invención es proporcionar superficies despegables que pueden emplear una gran diversidad de materiales formadores de película y que pueden aplicarse fácilmente sin cantidad importante de disolvente y curarse rápidamente por radiación, generalmente en 1 segundo o menos bajo exposición moderada.

15 Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar nuevos materiales curables por radiación, y los revestimientos resultantes de aquéllos, que se curan rápidamente bajo exposición moderada para dar películas con una combinación deseable de tenacidad, flexibilidad y resistencia a los disolventes y la abrasión. Tales películas son útiles como tintas, revestimientos despegables, barnices protectores, etcétera.

20

#### DESCRIPCION DE LA INVENCION

25 Como se describe con mayor detalle más adelante en esta memoria, se produce una nueva y valiosa clase de materiales despegables por inclusión de materiales céreos en un líquido curable por radiación y formador de película, en el cual el material céreo tiene una compatibilidad limitada de tal modo que una capa delgada del mismo emigrará a la superficie de una capa delgada del líquido antes del curado. Los materiales céreos tienen propiedades satisfactorias de deslizamiento o despegado, son general-

30

mente lipófilos, y pueden comprender ceras, silanos, siloxanos, siliconas, hidrocarburos fluorados, y similares. Si bien generalmente no son reactivos en el líquido polimerizable, aquéllos pueden contener grupos reactivos. Por ejemplo, puede utilizarse acrilato de estearilo con monómeros de acrilatos, y emigrará a la superficie y se orientará con los grupos estearilo dirigidos hacia la superficie antes de la reacción. La cantidad de material céreo no es crítica, siempre que se utilice suficiente para que resulte efectiva, generalmente entre aproximadamente 0,5 y 10% en peso referido al líquido formador de película. Debe evitarse un exceso indebido, para evitar la degradación de las propiedades de la película. Usualmente, la cantidad más preferida está comprendida entre aproximadamente 3% y 4% en peso.

Si bien se han utilizado ceras con materiales curables por radiación para formar una barrera frente al oxígeno y facilitar el curado al aire, no se han utilizado aquéllas para proporcionar propiedades de desprendimiento o despegado y transferencia. La adición de un componente de cera simple puede proporcionar revestimientos de brillo elevado con características de despegado. Se ha encontrado que la introducción de diversas mezclas de materiales céreos proporciona propiedades de despegado particularmente adecuadas.

Los materiales céreos arriba descritos pueden incorporarse en cualquier líquido adecuado curable por radiación con inclusión de monómeros y prepolímeros polimerizables por adición que tengan insaturación etilénica, tales como monómeros de acrilatos y prepolímeros poliuretano/acrilato, poliamidas con una pluralidad de grupos amino

reactivos que han reaccionado con ácidos carboxílicos poli-  
básicos etilénicamente insaturados, epóxidos acrilados, y  
resinas epoxídicas polimerizadas catalíticamente con cata-  
lizadores separados por exposición a radiación ionizante,  
5 todo ello como se describirá con mayor detalle más adelante  
en esta memoria y en los Ejemplos.

Los líquidos curables por radiación prefe-  
ridos para uso en esta invención comprenden un prepolímero  
insaturado mezclado con monómeros acrílicos y aditivos como  
10 se describe adicionalmente a continuación. Los prepolímeros  
insaturados adecuados son prepolímeros insaturados poliéster-  
poliuretano preparados haciendo reaccionar polialcoholes-  
poliéter con bis- ó poli-isocianatos y un reactivo insatura-  
do o haciendo reaccionar poliamidas reactivas con dicarbo-  
15 xialquenos, sus anhídridos o sus ésteres. En la preparación  
de estos prepolímeros puede evitarse una etapa de elimina-  
ción de materias volátiles tales como disolventes, si se  
utiliza como disolvente un monómero acrílico (esto es, un  
monómero que normalmente se añadiría en la etapa de formu-  
20 lación sucesiva). Algunas veces está presente un agente para  
inhibir una polimerización adicional (dependiendo de la na-  
turalidad del prepolímero).

Los prepolímeros, que en algunos casos con-  
tienen ya un reactivo de éster acrílico, si se utiliza un  
25 monómero acrílico como disolvente y/o si se empleó un exceso  
de hidroxialcohol-éster acrílico en la preparación del pre-  
polímero, se mezclan luego en un mezclador con una cantidad  
adicional de reactivo insaturado, en este caso uno o más  
ésteres acrílicos o metacrílicos (tanto si se utilizó el mis-  
30 mo reactivo insaturado en la preparación del prepolímero

como si se utilizó uno diferente). Los aditivos, tales como se describen a continuación, se añaden aproximadamente en esta etapa de formulación. Después del mezclado, el material se extiende en forma de película y luego se irradia brevemente para curarlo.

5

El poliuretano-poliéster modificado más preferido comprende hacer reaccionar un grupo isocianato del toluendiisocianato (TDI) con un trialcohol-poliéster, tres moles de TDI por mol de trialcohol, y hacer reaccionar luego al menos una parte y preferiblemente la totalidad de los grupos isocianato restantes con un compuesto que contiene hidrógeno reactivo, etilénicamente insaturado, copolimerizable con los monómeros acrílicos. El TDI es particularmente adecuado, tanto el isómero 2,4-TDI como el 2,6-TDI, dado que sus dos grupos isocianato tienen reactividades diferentes que facilitan esta condensación escalonada. Los poliésteres basados en poli (óxido de propileno) son los trialcoholes preferidos, y el trimetilolpropano condensado con óxido de propileno con un peso molecular comprendido entre aproximadamente 300 y 4500, preferiblemente entre 700 y 1500, es el más preferido. Acrilato o metacrilato de hidroxialcohol inferior son los compuestos insaturados preferidos que contienen hidrógeno activo. Asimismo, se prefiere que esencialmente todos los grupos isocianato que queden después de la condensación con el trialcohol se hagan reaccionar del mismo modo. Se ha descubierto que tales prepolímeros se polimerizan fácilmente y con rapidez en presencia de radiaciones para formar tintas y revestimientos con una combinación excelente de propiedades. Tales prepolímeros preferidos se muestran en los Ejemplos, particularmente en los Ejemplos 1 - 9, y

10

15

20

25

30

comprenden la condensación de 1 mol de triálcohol con 3 moles de TDI y sustancialmente 3 moles de acrilato (o metacrilato) de hidroxí-alcoholo inferior.

5 Se ha encontrado que los materiales prepolímeros de esta invención se curan de modo extremadamente satisfactorio con luz ultravioleta y con haces electrónicos. Las películas del orden de 25 micras o menos se curan rápidamente con luz ultravioleta. Las películas gruesas pueden requerir una radiación más penetrante, particularmente si está  
10 presente un pigmento, y para estas películas son deseables radiación con arco de plasma, radiación con haz electrónico, o rayos X.

La preparación de prepolímeros insaturados poliéster-poliuretano para la fabricación de revestimientos curables por radiación de acuerdo con la invención comienza  
15 haciendo reaccionar un diisocianato con un polialcohol a una temperatura que no exceda de 75°C, en presencia de un catalizador seleccionado para un grado bajo de activación de reacciones secundarias. Se prefiere como catalizador el octoato estannoso. Se han encontrado también adecuados el butirato  
20 estannoso y el laurato estannoso. A causa de la alta viscosidad del producto de la reacción, la reacción se lleva a cabo en un disolvente. El disolvente puede ser un hidrocarburo tal como tolueno, en cuyo caso aquél tiene que ser eliminado después por evaporación, o bien puede ser un material de acrilato  
25 de la clase de materiales adecuados para uso en formulaciones de tintas y revestimientos, en cuyo caso puede dejarse que el disolvente quede en el producto. Ejemplos del último tipo de disolventes monómeros de acrilatos son: trimetilol propano-triacrilato, 1,6-hexanodiol-diacrilato, 1,3-butang  
30

diol-diacrilato, neopentilglicol-diacrilato, tetrametacrilato de pentaeritrita, etc. El disolvente tiene que secarse para evitar la producción de sub-productos.

La reacción en el seno del disolvente se lleva a cabo en un recipiente equipado con un agitador y provisto de una atmósfera protectora de nitrógeno. La mezcla se agita a la temperatura ambiente a medida que se añade el polialcohol al diisocianato, y la adición se lleva a cabo a una velocidad tal que, con el enfriamiento con agua disponible, la temperatura de la mezcla de reacción no se eleva por encima de aproximadamente 50°C. Luego, al cabo de una hora poco más o menos de mantenimiento de la mezcla de reacción a 50°C o inmediatamente por debajo de dicha temperatura, se añade un hidrocarburo oxigenado insaturado que contiene un grupo hidroxilo, y que puede ser un alcohol o un hidroxí-éster, preferiblemente en un pequeño exceso, como por ejemplo en un exceso de 10%, de la cantidad necesaria para reaccionar con aquellos grupos isocianato que quedan sin reaccionar después de la reacción con el polialcohol-poliéster. En este punto es preferible cambiar la atmósfera de protección de la mezcla de reacción, sustituyendo el nitrógeno por aire seco (el oxígeno es un inhibidor satisfactorio de la polimerización). Durante esta adición, puede dejarse que la temperatura de la mezcla de reacción se eleve a 75°C, pero no más. Una vez terminada la adición, la temperatura se eleva a 90°C y, al cabo de 1 hora poco más o menos, se añade una pequeña cantidad de p-metoxifenol para inhibir una polimerización prematura. Cuando ha de eliminarse un disolvente hidrocarburado, lo mejor es eliminar el disolvente a presión reducida a una temperatura lo más baja posible,

con objeto de evitar la polimerización prematura del prepolímero.

Como se deducirá claramente de los ejemplos que siguen, el material prepolímero modificado puede ser un aceite, con o sin una mezcla de éster de acrilato, o bien puede ser una resina sólida. La etapa inmediatamente siguiente consiste en mezclar el prepolímero modificado como se ha preparado arriba con uno o más ésteres monómeros de acrilato en un mezclador de rodillos. Se prefiere tener trimetilolpropano triacrilato incluido como uno de los componentes de este material, y por supuesto algunas veces este componente está presente ya en el mismo por haber sido utilizado como disolvente en la etapa previa. Otros componentes monómeros de acrilato para uso en esta etapa son aceite de soja epoxidado y acrilado, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, 1,4-butanodiol-diacrilato, neopentilglicol-diacrilato, tetra-acrilato de pentaeritrita, triacrilato de pentaeritrita, hexanodiol-diacrilato, acrilato de butilo, acrilato de isodecilo, acrilato de octadecilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida y/o metilen-bis-acrilamida, y similares. Se prefiere que el líquido curable por radiación contenga al menos un monómero de acrilato que es trifuncional (grupos etilénicamente insaturados) o de mayor funcionalidad para favorecer la reticulación en la película curada. Debe entenderse que los monómeros acrílicos útiles en esta invención incluyen ácidos acrílico o metacrílico, preferiblemente ésteres de los mismos, y preferiblemente ésteres de los mismos condensados con polialcoholes, poliaminas y similares, para formar poliacrilatos, esto es, monómeros que

tengan dos o más, y preferiblemente tres o más grupos acrilato insaturados.

Es esencial también introducir en esta etapa una cantidad pequeña a moderada de un fotoiniciador para los revestimientos que hayan de ser curados por radiación UV o radiación con arco de plasma (esto es, por luz actínica generalmente). Los revestimientos que hayan de curarse por radiación de haz electrónico o radiación de rayos X no requieren un fotoiniciador. A continuación se citan fotoiniciadores adecuados para revestimientos de acuerdo con esta invención: benzilo, benzofina, alcohol-ésteres de benzofina, derivados de acilofina en general, benzofenona, acetofenona y cetona de Michler. Otros compuestos útiles como fotoiniciadores para este fin son los comprendidos en la lista de la Tabla 5-13, página 132, Molecular Photochemistry, por N. J. Turro (W. Benhamin, Inc., 1967). Dado que los monómeros de acrilatos son esencialmente transparentes a la radiación UV, debe utilizarse suficiente fotosensibilizador para permitir una polimerización rápida bajo irradiación moderada, preferiblemente en 1 segundo. Puede utilizarse desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20% en peso, siendo preferido aproximadamente 10% en peso referido a la solución de revestimiento.

Si ha de proporcionarse un revestimiento despegable o barrera frente al oxígeno, se introduce en esta etapa entre 0,5% y varias unidades por ciento de cera, p.ej., entre aproximadamente 0,5% y aproximadamente 10% en peso, bien sea de parafina, cera éster, una cera de hidrocarburo fluorado o cualquier otro material céreo tal como un alcohol-alcohol o ácido superiores u oleamida, o un material céreo que contiene silicona tal como polisiloxano, silicona o si-

lano o una mezcla de algunos de éstos. Incluso una pequeña cantidad de tal material cérico tiende a emigrar a la superficie del revestimiento y proporciona una superficie de tipo despegable con características similares a las de los polímeros de hidrocarburos fluorados o siliconas.

Cuando los monómeros añadidos en esta etapa son tales que producen una mezcla de viscosidad baja, el resultado es un material de revestimiento muy útil como barniz de sobreimpresión. El revestimiento se puede curar por exposición a radiación ultravioleta procedente de una lámpara de mercurio a presión intermedia durante un período de tiempo comprendido entre 0,1 segundo y varios segundos para formar un revestimiento brillante duro. Cuando los monómeros añadidos son tales que producen un aceite denso, el material resultante es útil para revestimiento de paneles rígidos, tales como paneles de cartulina o de madera chapada, con una película que tiene un espesor de 25 micras a un múltiplo pequeño de éste. En este caso, la luz ultravioleta puede ser insuficiente para proporcionar un curado rápido y puede utilizarse una radiación más energética, tal como radiación de haz electrónico sobre rayos X. En ausencia de aire, es suficiente una exposición a aproximadamente 2-6 Mrad para el curado con radiación de haz electrónico. En presencia de aire, a veces son necesarios 10-20 Mrad, o más.

Para la fabricación de tintas que tengan las cualidades deseables de los revestimientos de la invención, pigmentos tales como pigmento Lithol rubine, anaranjado de molibdato, amarillo de cromo, azul de ftalocianina, negro de humo o colorantes se incorporan al mismo tiempo que la mayoría de los monómeros acrílicos. En este caso es también

necesario añadir 5-20% de un fotoiniciador a las tintas que hayan de curarse por radiación UV o radiación con arco de plasma. La tinta resultante se puede imprimir sobre papel, cartulina, metal con película plástica u otro material, y la impresión puede curarse rápidamente por exposición durante una fracción de segundo a luz ultravioleta procedente de una lámpara de mercurio a baja presión. De este modo se produce una impresión resistente a la abrasión y a los disolventes, que no requiere un barniz de sobreimpresión.

Como un aspecto adicional de la presente invención, se ha encontrado ventajoso incluir en la solución líquida curable por radiación un polímero esencialmente lineal que sea soluble en la misma, preferiblemente uno que tenga un peso molecular de aproximadamente 4000 al límite de solubilidad, y preferiblemente entre aproximadamente 10000 y 20000. Se ha encontrado que tal adición mejora las propiedades físicas de las películas curadas por reforzamiento, y limita la contracción. Esto es especialmente útil con los monómeros de acrilato que pueden presentar una contracción relativamente alta en el curado y que están altamente reticulados.

Los aspectos precedentes de la invención se ilustran en detalle en los ejemplos que siguen, en los cuales todas las partes están expresadas en peso. Los Ejemplos 1-9 y 15-22 ilustran la preparación de los prepolímeros utilizados en las formulaciones descritas en los Ejemplos 10-14 y 23-26. Los Ejemplos 27-104 se refieren particularmente a revestimientos de tipo despegable. Los Ejemplos 104-114 ilustran la inclusión ventajosa de polímeros lineales en los revestimientos curables por radiación.

EJEMPLO 1

522 partes de 2,4-toluendiisocianato, 500 partes de tolueno secado y 0,5 partes de octoato estannoso se introducen en un recipiente equipado con un agitador y protegido con una atmósfera de nitrógeno. Con agitación, se añade una solución de 735 partes de poli(óxido de propileno)trialcohol (Dow Voranol, CP700, índice de hidroxilo 229; 0,02% de agua) en 750 partes de tolueno secado, a un ritmo tal que la temperatura de la mezcla de reacción no exceda de 50°C. La mezcla de reacción se agita a 50°C durante 1 hora. Después de ello se reemplaza la atmósfera protectora de nitrógeno por una atmósfera protectora de aire seco, y se añaden 383 partes de acrilato de hidroxietilo (10% de exceso), mezcladas con 100 partes de tolueno seco, a un ritmo tal que la temperatura de la mezcla no se eleve por encima de 75°C. Una vez que se ha completado la adición, se deja la mezcla de reacción en agitación a 90°C durante 1 hora. Se añade 1 parte de p-metoxifenol (inhibidor de la polimerización) y se elimina el disolvente a presión reducida a 30°C o temperatura inferior. Se obtienen 1650 partes de un aceite resinoso transparente e incoloro, que contiene trazas del tolueno utilizado como disolvente. El análisis de este material muestra un contenido de 0,06% de isocianato.

EJEMPLO 2

522 partes de 2,4-tolueno diisocianato, 500 partes de tolueno secado y 0,5 partes de octoato estannoso se ponen en un recipiente equipado con un agitador y protegido con una atmósfera de nitrógeno. Con agitación, se añade una solución de 735 partes de poli(óxido de propileno)trialcohol (Dow Voranol CP700; índice de hidroxilo 229; 0,02% de agua)

en 750 partes de tolueno secado, a un ritmo tal que la temperatura de la mezcla de reacción no exceda de 50°C. La mezcla de reacción se agita a 50°C durante 1 hora. Después de ello, se añaden 191,4 partes de alcohol alílico (10% de exceso) a un ritmo tal que la temperatura de la mezcla no se eleve por encima de 85°C. Una vez que se ha completado la adición, se mantiene la mezcla de reacción en agitación a 90°C durante 1 hora. Se añade 1 parte de p-metoxifenol (inhibidor de la polimerización) y se elimina el disolvente a presión reducida a 30°C o temperatura inferior. Se obtienen 1440 partes de un aceite resinoso, transparente e incoloro, que contiene trazas de tolueno. El análisis del material resultante muestra un contenido de 0,04% de isocianato.

### EJEMPLO 3

522 partes de 2,4-toluendiisocianato, 780 partes de trimetilolpropano-triacrilato, y 0,5 partes de coatoato estannoso se ponen en un recipiente equipado con un agitador y con atmósfera de protección de nitrógeno. Con agitación, se añaden 735 partes de poli(óxido de propileno) trialcohol (Dow Voranol CP700; índice de hidroxilo 229; 0,02% de agua) a un ritmo tal que la temperatura de la mezcla de reacción no se eleve por encima de 50°C. La mezcla de reacción se mantiene a esta temperatura durante 1 hora más. Después de ello, la atmósfera protectora de nitrógeno se reemplaza por una atmósfera protectora de aire seco y se añaden 383 partes de acrilato de hidroxietilo (10% de exceso) a un ritmo tal que la temperatura de la mezcla de reacción no exceda de 75°C. Se agita la mezcla de reacción durante 1 hora más a 90°C. Se añade luego 1 parte de p-metoxifenol, y se deja enfriar la mezcla de reacción a la tempera

tura ambiente. El producto, 1605 partes de prepolímero insaturado en 780 partes de trimetilolpropano-triacrilato y 35 partes de acrilato de hidroxietilo, es un aceite viscoso, transparente e incoloro. El análisis del material resultante muestra un contenido de 0,06% de isocianato.

#### EJEMPLO 4

Se ponen 522 partes de 2,4-toluendiisocianato, 780 partes de trimetilolpropano-triacrilato, y 0,5 partes de octoato estannoso, en un recipiente equipado con un agitador y con atmósfera de protección de nitrógeno. Con agitación, se añaden 735 partes de poli(óxido de propileno)trialcohol (Dow Voranol CP700; índice de hidroxilo 229; 0,02% de agua), a un ritmo tal que la temperatura de la mezcla de reacción no se eleve por encima de 50°C. La mezcla de reacción se mantiene a esta temperatura durante 1 hora adicional. Después de ello se añaden 191,4 partes de alcohol alílico (10% de exceso) a tal ritmo que la temperatura de la mezcla de reacción no se eleve por encima de 75°C. La mezcla de reacción se agita durante 1 hora adicional a 90°C. Después de ello se añade 1 parte de p-metoxifenol y se deja enfriar la mezcla de reacción a la temperatura ambiente. El producto está constituido por 1413 partes de prepolímero insaturado en 780 partes de trimetilolpropano-triacrilato y 17,4 partes de alcohol alílico. Es un aceite viscoso transparente e incoloro. El análisis del material resultante muestra un contenido de 0,03% de isocianato.

#### EJEMPLO 5

504 partes de 1,6-hexametilendiisocianato, 750 partes de trimetilolpropano-triacrilato, y 0,5 partes de octoato estannoso se ponen en un recipiente equipado con un

agitador y provisto de atmósfera protectora de nitrógeno. Con  
agitación, se añaden 735 partes de poli(óxido de propileno)  
trialcohol (Dow Voranol CP700; índice de hidroxilo 229;  
0,02% de agua), a un ritmo tal que la temperatura de la mez-  
5 zcla de reacción no se eleve por encima de 50°C. La mezcla de  
reacción se mantiene luego a 60°C durante 2 horas, con agi-  
tación. Después de esto, se añaden 409,2 partes de 5-norbor-  
neno-2-metanol (10% de exceso) a un ritmo tal que la tempe-  
ratura de la mezcla de reacción no se eleve por encima de  
10 75°C. Una vez que se ha completado la adición, se eleva la  
temperatura a 90°C y se agita la mezcla de reacción a esta  
temperatura durante 2 horas más. Luego se deja que la mezcla  
de reacción se enfríe a la temperatura ambiente. El produc-  
to está constituido por 1611 partes de prepolímero insatura-  
15 do en 700 partes de trimetilolpropano-triacrilato y 37,2  
partes de 5-norborneno-2-metanol. Es un aceite viscoso trans-  
parente e incoloro. El análisis del material resultante mues-  
tra un contenido de 0,08% de isocianato.

#### EJEMPLO 6

20 750 partes de p,p'-difenilmetandiisocianato,  
1000 partes de tolueno, y 0,5 partes de octoato estannoso  
se ponen en un recipiente equipado con un agitador y provis-  
to de atmósfera de protección de nitrógeno. Se agita la mez-  
cla a la temperatura ambiente y se añaden 258 partes de poli-  
25 (óxido de propileno)trialcohol (Voranol CP260; índice de  
hidroxilo 653; 0,02% de agua), a un ritmo tal que la tempe-  
ratura de la mezcla de reacción no se eleve por encima de  
50°C. La mezcla de reacción se deja a esta temperatura du-  
rante 1 hora más. Luego, se reemplaza la atmósfera protec-  
30 tora de nitrógeno por una atmósfera protectora de aire seco

y se añaden 383 partes de acrilato de hidroxietilo (10% de exceso) a un ritmo tal que la temperatura de la mezcla de reacción no exceda de 75°C. Una vez que se ha terminado la adición, la temperatura de la mezcla de reacción se eleva a 90°C durante 1 hora. Después de añadir 1,0 partes de p-metoxifenol, la mezcla de reacción se deja enfriar a la temperatura ambiente y se expulsa el disolvente a presión reducida a 30°C o temperatura inferior. El producto, 1398 partes, es una resina transparente y blanquecina. El análisis del material resultante muestra un contenido de 0,01% de isocianato.

#### EJEMPLO 7

1746 partes de dimetildiisocianato, 500 partes de tolueno secado, y 1,0 partes de octoato estannoso se ponen en un recipiente equipado con un agitador y atmósfera de protección de nitrógeno. Con agitación, se añaden 258 partes de poli(óxido de propileno)-trialcohol (Dow Voranol CP260; índice de hidroxilo 653; 0,02% de agua), a un ritmo tal que la temperatura de la mezcla de reacción permanezca por debajo de 50°C. Después de haberse completado la adición, se mantiene la mezcla de reacción a 60°C durante 2 horas, con agitación. Se añaden luego 191,4 partes de alcohol alílico (10% de exceso) a un ritmo tal que la temperatura de la mezcla de reacción no exceda de 75°C. Una vez que se ha completado la adición, se eleva la temperatura a 90°C y se mantiene en agitación la mezcla de reacción a esta temperatura durante 2 horas. Se añaden luego 1,0 partes de p-metoxifenol y se expulsa el disolvente a presión reducida. Se obtienen como producto 2185 partes de un aceite denso transparente e incoloro. El análisis del material resultante muestra un

contenido de 0,08% de isocianato.

#### EJEMPLO 8

774 partes de 4,4'-diciclohexilmetano-diisocianato, 1000 partes de trimetilolpropano-triacrilato, y 0,5 partes de octoato estannoso se ponen en un recipiente equipado con agitador y atmósfera protectora de nitrógeno. La mezcla se agita a temperatura ambiente y se añaden 735 partes de poli(óxido de propileno)-trialcohol (Dow Voranol CP 700; índice de hidroxilo 229; 0,02% de agua) a un ritmo tal que la temperatura no exceda de 50°C. Después de completada la adición, se mantiene la mezcla de reacción en agitación a 50°C durante 1 hora más. Se reemplaza luego la atmósfera protectora de nitrógeno por una atmósfera protectora de aire seco y se añaden 383 partes de acrilato de hidroxietilo (10% de exceso) a un ritmo tal que la temperatura de la mezcla de reacción no se eleve por encima de 75°C. Después de esta etapa, la mezcla de reacción se agita durante 2 horas a 90°C. Se añaden luego 1,0 partes de p-metoxifenol y se deja enfriar la mezcla de reacción a la temperatura ambiente. El producto, un aceite viscoso transparente e incoloro, está constituido por una mezcla de 1857 partes de prepolímero insaturado, 1000 partes de trimetilolpropano triacrilato, y 35 partes de acrilato de hidroxietilo. El análisis del material resultante muestra un contenido de 0,06% de isocianato.

#### EJEMPLO 9

348 partes de 2,4-tolueno diisocianato, 500 partes de tolueno secado, y 0,5 partes de octoato estannoso, se ponen en un recipiente equipado con agitador y atmósfera protectora de nitrógeno. Se añaden luego 407 partes de poli

(Óxido de propileno)-dialcohol (Dow Vornal P400; índice de hidroxilo 275; 0,02% de agua), a un ritmo tal que la temperatura de la mezcla de reacción no se eleve por encima de 50°C. Se agita la mezcla de reacción a esta temperatura durante 1 hora más. A continuación de esta etapa, se añaden 286 partes de metacrilato de hidroxietilo (10% de exceso) a un ritmo tal que la temperatura de la mezcla de reacción se eleve a 90°C, y se continúa la agitación durante 1 hora adicional. Al final de este período se añaden 1,0 partes de p-metoxifenol y se expulsa el disolvente a presión reducida. Se obtiene como producto un aceite viscoso transparente e incoloro. El análisis del material resultante muestra un contenido de 0,02% de isocianato.

EJEMPLO 10.- Barniz de Sobreimpresión Curable por Radiación UV.

100 partes del producto del Ejemplo 1, 235 partes de trimetilolpropano-triacrilato, 30 partes de acrilato de hidroxietilo, 3 partes de acrilato de estearilo y 25 partes de bencofn-isobutil-éter, se mezclan bien en un mezclador de rodillos. Se obtiene como producto un aceite ligero transparente, incoloro y homogéneo.

Se aplican películas de 10,2 micras de espesor con una varilla de revestimiento enrollada con alambre sobre papel, hoja delgada de aluminio, hoja delgada de aluminio revestida de vinilo, mylar revestido de poliéster, y acero. Los substratos revestidos se exponen durante 0,1 segundo a la radiación UV emitida por una lámpara de vapor de mercurio a presión intermedia (Hanovia, de 80 W/cm) a una distancia de 12,5 cm de la lámpara. Esta distancia coincide con el segundo punto focal creado por el reflector elíptico.

Después de esta exposición, todas las muestras se han curado a revestimientos duros y brillantes con una dureza de lápiz de al menos 2H y una resistencia al frotamiento de al menos 40 frotamientos, utilizando metil-etil-cetona como disolvente.

EJEMPLO 11.- Barniz de Sobreimpresión Curable con Radiación UV.

20 partes del producto de reacción del Ejemplo 3, 8 partes de trimetilolpropano-triacrilato, 12 partes de 1,4-butanodiol-diacrilato, 10 partes de aceite de soja epoxidado acrilado (Union Carbide Co. Actomer X-70), 10 partes de ácido acrílico, 0,4 partes de acrilato de estearilo y 2,75 partes de benzoin-isobutil-éter, se mezclan en un mezclador de rodillos. Se obtiene un aceite ligero homogéneo, transparente e incoloro. Se aplican películas y se curan como se indica en el Ejemplo 10. Las películas curadas tienen una dureza de lápiz de HB, son insolubles en disolventes y resistentes al frotamiento.

EJEMPLO 12.- Revestimiento Curable con Haz Electrónico

30 partes del producto de la reacción del Ejemplo 3, 20 partes de trimetilolpropano-triacrilato y 10 partes de neopentilglicol-diacrilato se mezclan en un mezclador de rodillos. Se obtiene como producto un aceite denso transparente e incoloro. Se revisten paneles de acero y de madera con esta composición, con una cuchilla aplicadora de películas de 25,4 micras. Los paneles de ensayo revestidos se exponen a radiación con haz electrónico de 6 Mrad, con exclusión de aire. Después de la irradiación, los revestimientos son transparentes, incoloros y semejantes a vidrio. Tienen una dureza de lápiz 4H, exhiben una excelente

adhesión a metales y madera, y no son afectados por los disolventes.

EJEMPLO 13.- Revestimiento Curable con Haz Electrónico

20 partes del producto de la reacción del  
5 Ejemplo 3, 10 partes de trimetilolpropano-triacrilato, 10 partes del producto de la reacción del Ejemplo 9, 10 partes de aceite de soja epoxidado y acrilado (Union Carbide Co. Actomer X-70), 10 partes de neopentil-glicol-diacrilato y 1 parte de acrilato de estearilo se mezclan en un mezclador de rodillos hasta alcanzar homogeneidad. Se obtiene un  
10 aceite transparente e incoloro de viscosidad intermedia. Se aplican revestimientos de 101,6 micras con una cuchilla aplicadora de película a baldosas asfálticas, baldosas de amianto vínllico, baldosas de vinilo y madera. Los paneles  
15 revestidos se exponen a radiación con haz electrónico de 6 Mrad, con exclusión de aire. Después de la irradiación, los revestimientos son tenaces, transparentes, incoloros y muy resistentes a la abrasión.

EJEMPLO 14.- Tinta Curable con Rayos UV

20 60 partes del producto de la reacción del Ejemplo 3, 10 partes de pigmento Lithol rubine, 10 partes de tetraacrilato de pentaeritrita y 3 partes de acrilato de estearilo se mezclan y se trituran en un mezclador de tres rodillos hasta alcanzar homogeneidad. Después de ello se  
25 añaden 5,4 partes de benzoína isobutil-éter disueltas en 10 partes de trimetilolpropano-triacrilato, y se continúa el mezclado hasta que se incorpora el sensibilizador. Se aplica la tinta a papelote como película de 2,54 a 10,2 micras de espesor, por medio de un rodillo de caucho. El curado completo de la tinta se consigue por exposición a ra-  
30

diación UV durante 0,5 segundos como se describe en el Ejemplo 10.

#### Prepolímeros de Poliamida Modificados

Como se ha mencionado anteriormente, los prepolímeros de poliamida modificados preparados de acuerdo con la invención son también curables por radiación y análogamente útiles para barnices de sobreimpresión, para películas protectoras sobre paneles y baldosas, y para tintas resistentes a la abrasión y a los disolventes.

Un material de partida preferido para la preparación de estos prepolímeros modificados es una poliamida poliamídica, un material que se obtiene por condensación de un exceso de poliamina con ácidos policarboxílicos, dando un producto de condensación todavía reactivo. Estos productos están asequibles en cierta diversidad, por ejemplo, bajo los nombres comerciales de Versamid y Emerez. Por supuesto, la modificación de acuerdo con la invención podría considerarse como parte del procedimiento original de la poliamida, del mismo modo que se describió arriba en relación con el procedimiento del poliuretano. Es conveniente, sin embargo, utilizar estos materiales de poliamida poliamídica como materias de partida. Los materiales se conocen en ocasiones como resinas de poliamida reactivas y contienen grupos amino primarios y secundarios.

El material de partida arriba descrito se mezcla con una porción más pequeña de un éster metílico o etílico, o un anhídrido, o un ácido dicarboxílico insaturado. La mezcla de reacción se agita a una temperatura tal como 90°C durante unas pocas horas, y se utiliza una corriente lenta de nitrógeno para expulsar el metanol o etanol, los cuales pueden recuperarse en un colector frío. La mezcla de

reacción se somete luego a destilación de arrastre de materias volátiles a baja presión (0,1 mm Hg), mientras que se agita a 90°C, para eliminar el éster que no ha reaccionado y más metanol o etanol. Finalmente, se deja enfriar el producto en presencia de una pequeña cantidad de p-metoxifenol para inhibir una polimerización prematura. El éster que se recupera durante la destilación de arrastre de materias volátiles a baja presión puede ser un producto de isomerización del éster suministrado a la reacción. Así, el maleato de dimetilo puede transformarse en fumarato de dimetilo, y el itaconato de dimetilo se puede isomerizar en parte al mesaconato y al citraconato.

Los productos de la reacción descritos son en algunos casos aceites y en otros casos resinas. Después de ello se mezclan en un mezclador de rodillos con ésteres monómeros acrílicos y aditivos, y luego se preparan películas a partir de la mezcla resultante y se curan sustancialmente de la misma manera que se ha descrito ya en relación con los prepolímeros poliéster-poliuretano insaturados. Detalles adicionales referentes a este aspecto de la invención se deducirán a partir de los ejemplos ilustrativos siguientes.

#### EJEMPLO 15

205 partes de una resina poliamídica reactiva (derivada de la condensación de ácidos grasos polimerizados con polialcoholaminas y que contiene grupos amino primarios y secundarios; General Mills Chemicals, Versamid 115, índice de amina 238) y 30 partes de maleato de dimetilo se mezclan en un recipiente equipado con un agitador. El recipiente se somete a barrido con una corriente lenta de nitrógeno

mientras que se agita la mezcla de reacción a 90°C durante 3 horas. Durante este tiempo se recuperan 3 partes de metanol (identificado por cromatografía de gases) a partir del gas de salida por medio de un colector frío. Con objeto de separar cualquier cantidad de maleato de dimetilo que no haya reaccionado, la mezcla de reacción se somete a destilación de arrastre de materias volátiles a 0,1 mm Hg de presión mientras que se agita a 90°C. Durante este tiempo, se recuperan otras 2 partes de metanol, pero no se recupera nada de maleato de dimetilo sin reaccionar. Se añade luego 0,1 parte de p-metoxifenol y se deja enfriar el producto a la temperatura ambiente. Se obtienen 230,2 partes de un aceite resinoso, transparente, pero ligeramente amarillento. Se calcula que la proporción (maleato de dimetilo reaccionado)/(amina) es igual a 0,25.

#### EJEMPLO 16

Esta preparación se realiza como se describe en el Ejemplo 15. Se hacen reaccionar 100 partes de Versamid 115 con 40 partes de maleato de dimetilo durante 3 horas a 90°C. Por destilación de arrastre de materias volátiles a presión reducida se recuperan aproximadamente 17 partes de fumarato de dimetilo y aproximadamente 4 partes de metanol (ambos componentes se identifican por cromatografía de gases). Después de la adición de 0,05 partes de p-metoxifenol, se deja enfriar el producto a la temperatura ambiente. Se obtienen 117 partes de una resina de color amarillo verdoso. Se calcula que la proporción (maleato de dimetilo reaccionado)/(amina) es igual a 0,35.

#### EJEMPLO 17

Esta preparación se lleva a cabo como se

describe en el Ejemplo 15. Se hacen reaccionar 99,1 partes de Versamid 115 y 40 partes de maleato de dimetilo a 90°C durante 5 horas. Durante este tiempo se forman aproximadamente 6 partes de metanol. Después de añadir 0,05 partes de p-metoxifenol, se somete la mezcla de reacción a destilación de arrastre a presión reducida. Se recuperan aproximadamente 13 partes de fumarato de dimetilo. Se obtienen 124 partes de una resina verdosa. Se calcula que la proporción (maleato de dimetilo reaccionado)/(amina) es igual a 0,52.

#### EJEMPLO 18

Se hacen reaccionar 100 partes de resina poliamídica reactiva (General Mills Chemicals, Versamid 100, índice de amina 90) y 30 partes de maleato de dietilo durante 5 horas como se describe en el Ejemplo 15. Durante este tiempo se forman 5 partes de etanol. Se añaden luego 0,05 partes de p-metoxifenol. Por destilación de arrastre de materias volátiles a presión reducida se recupera una pequeña cantidad adicional de etanol y 6 partes de fumarato de dietilo. Se obtienen como residuo 116 partes de producto. El producto es una resina transparente, amarillenta. Se calcula que la proporción (maleato de dietilo reaccionado)/(amina) es igual a 0,80.

#### EJEMPLO 19

Se hacen reaccionar 100 partes de resina poliamídica reactiva (Emery Industries, Emerez 1515; índice de amina 345) y 50 partes de maleato de dimetilo durante 4 horas a 90°C como se describe en el Ejemplo 15. Durante este tiempo se recuperan 8 partes de metanol a partir del gas de salida en un colector frío. Por destilación de arrastre

de materias volátiles a presión reducida, se recuperan 5 partes de fumarato de dimetilo que no ha reaccionado. Se añaden luego 0,05 partes de p-metoxifenol, y se obtiene el producto como residuo. Se obtienen 135 partes de una resina transparente amarilla. Se calcula que la proporción (maleato de dimetilo reaccionado)/(amina) es igual a 0,51.

#### EJEMPLO 20

Se mezclan 100 partes de resina poliamídica reactiva (General Mills Chemicals, Versamid 115, índice de amina 238) y 30 partes de anhídrido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico en un recipiente equipado con un agitador y con atmósfera protectora de nitrógeno. Se agita la mezcla de reacción a 90°C durante 3 horas. Después de ello se somete la mezcla de reacción a destilación de arrastre de materias volátiles a 90°C a presión reducida (0,1 mm Hg). No se recupera cantidad alguna de anhídrido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico sin reaccionar. Se añaden 0,05 partes de p-metoxifenol, y se obtiene el producto como residuo. Se obtiene un sólido amarillento, semejante a un vidrio, soluble en tetrahydrofurano, cloruro de metileno, etc. Se calcula que la proporción (ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico reaccionado)/(amina) es igual a 0,43.

#### EJEMPLO 21

Se hacen reaccionar 100 partes de resina poliamídica reactiva (General Mills Chemicals, Versamid 115, índice de amina 238) y 15 partes de maleato de dimetilo durante 3 horas como se describe en el Ejemplo 15. Después de destilación de arrastre a 90°C, y 0,1 mm Hg de presión, se añaden 20 partes de anhídrido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico. La mezcla de reacción se agita a 90°C bajo una atmósfera

5 protectora de nitrógeno durante otras 3 horas. Se añaden luego 0,05 partes de p-metoxifenol y se deja enfriar la mezcla de reacción a la temperatura ambiente. Se obtiene una resina extremadamente viscosa. Se calcula que el 24,5% de los grupos amino han reaccionado con maleato de dimetilo, y el 28,7% con anhídrido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico.

#### EJEMPLD 22

10 Se hacen reaccionar 100 partes de Versamid 115 con 45 partes de itaconato de dimetilo durante 3 horas a 90°C como se describe en el Ejemplo 15. Después de ello se somete la mezcla de reacción a destilación de arrastre de materias volátiles a 0,1 mm Hg de presión. Se separan de la mezcla de reacción aproximadamente 3 partes de metanol y 20 partes de una mezcla de mesaconato de dimetilo, itaconato de dimetilo y citraconato de dimetilo (identificado por cromatografía de gases). Se añaden 0,05 partes de p-metoxifenol, y se recoge el producto como residuo. Se obtienen 120K partes de un aceite transparente y viscoso, de color amarillento.

#### EJEMPLD 23.- Barniz de Sobreimpresión Curable con Rayos UV

20 100 partes del producto del Ejemplo 15, 135 partes de trimetilolpropano-triacrilato, 30 partes de acrilato de hidroxietilo, 2 partes de cera de parafina (cera Esso 3150; punto de fusión 135°C), y 10 partes de benzoín-isobutil-éter se mezclan bien en un mezclador de rodillos. Se obtiene un aceite medio transparente, casi incoloro.

25 Se aplican películas de 10,2 micras de espesor con una varilla de revestimiento enrollada con alambre sobre papel, hoja delgada de aluminio, hoja delgada de aluminio revestida con un plástico vinílico, mylar revestido con poliéster, y acero. Los substratos revestidos se expo-

30

nen durante 0,1 segundo a la radiación UV emitida por una lámpara de vapor de mercurio a presión intermedia (Hanovia, 80 vatios/cm) a una distancia de 12,5 cm de la lámpara. Esta distancia coincide con el segundo punto focal creado por el reflector elíptico.

Después de esta exposición, todos los revestimientos están curados. Tienen una dureza de lápiz de 3H como mínimo y una resistencia al frotamiento de al menos 40 frotamientos utilizando metil-etil-cetona como disolvente.

10 EJEMPLO 24.- Revestimiento Curable con Haz Electrónico.

20 partes del producto de la reacción del Ejemplo 16, 20 partes de trimetilolpropano-triacrilato, y 20 partes de neopentilglicol-diacrilato se mezclan en un mezclador de rodillos. Se obtiene un aceite medio, transparente y ligeramente amarillento. Se revisten paneles de acero, madera, aluminio y material plástico con esta formulación utilizando una cuchilla de aplicación de películas de 25,4 micras. Los paneles de ensayo revestidos se exponen a radiación de haz electrónico de 6 Mrad, con exclusión de

15 aire. Después de la irradiación, los revestimientos son transparentes, incoloros, duros y semejantes a vidrio. Tienen una dureza de lápiz de 4H, exhiben una adhesión excelente y no son afectados por los disolventes.

25 El mismo tipo de revestimientos se curan en presencia de aire exponiéndolos a radiación de haz electrónico de 20 Mrad.

EJEMPLO 25.- Revestimiento Curable con Haz Electrónico.

30 20 partes del producto del Ejemplo 22, 10 partes de trimetilolpropano-triacrilato, 10 partes de 1,6-hexanodiol-diacrilato, 10 partes de aceite de soja epoxidado acrí-

lado (Union Carbide Co., Actomer X-70), y 1 parte de acrilato de estearilo se mezclan en un mezclador de rodillos hasta alcanzar homogeneidad. Se obtiene un aceite de viscosidad media, transparente y casi incoloro. Se aplican revestimientos de 101,6 micras de espesor con una cuchilla aplicadora de películas a baldosas asfálticas, baldosas vínicas y madera. Los substratos revestidos se exponen a radiación de haz electrónico de 5 Mrad, con exclusión de aire. Después de la exposición, los revestimientos son tenaces, transparentes e incoloros, no son afectados por los disolventes, y son muy resistentes a la abrasión.

EJEMPLO 26.- Tinta Curable con Rayos UV

50 partes del producto de reacción del Ejemplo 16, 20 partes de trimetilolpropano-triacrilato, 10 partes de pigmento Lithol rubine, y 3 partes de acrilato de estearilo se mezclan y se trituran en un mezclador de tres rodillos hasta homogeneidad. Se añaden luego 5,5 partes de benzoína isobutil éter, disueltas en 10 partes de trimetilolpropano-triacrilato, y se continúa el mezclado durante un breve período de tiempo. Se aplica la tinta a papelote como una película de 2,5-10,2 micras de espesor por medio de un rodillo de caucho. Se realiza el curado completo de la tinta por exposición a radiación UV durante 0,5 segundos como se describe en el Ejemplo 9.

Los revestimientos curables por radiación de esta invención son extremadamente útiles para la fabricación de revestimientos duros sin aplicación de calor en grado extenso a la superficie revestida, y sin necesidad de depositar una resina ya curada a partir de un disolvente que haya de evaporarse y recuperarse después. Los prepo-

límeros modificados de la presente invención hacen que sea posible preparar revestimientos duros extendiendo un material prepolímero de fluidez conveniente y curando luego rápidamente la película para hacerla resistente a la abrasión y los disolventes.

Revestimientos Despegables

EJEMPLO 27

10 10 partes de resina poliamídica reactiva modificada con maleato de dimetilo (Versamid 115 --General Mills Chemicals-- que ha reaccionado con 40% en peso de maleato de dimetilo a 90°C durante 3 horas, después de lo cual se ha separado el exceso de maleato de dimetilo a presión reducida) se mezclan con 10 partes de tetraacrilato de pentaeritrita, 0,01 parte de fenotiazina, 0,4 partes de cera Esso 3150 (cera de parafina, p.f. aproximadamente 132°C), 15 0,8 partes de benzoin-isobutil-éter y 20 partes de cloruro de metileno. Se obtiene un aceite transparente, de baja viscosidad.

20 Un papel soporte fabricado de hoja revestida de arcilla suave con un peso aproximado de 7,26 kg por resma (500 hojas, de 50 x 62,5 cm) se reviste con la solución anterior utilizando una varilla Mayer N° 20. El papel revestido se expone luego durante 0,1 segundo a la radiación UV emitida por una lámpara de vapor de mercurio a presión intermedia (Hanovia, de 80 vatios/cm) a una distancia de 25 12,5 cm de la lámpara. Esta distancia coincide con el segundo punto focal creado por el reflector elíptico. Por esta exposición, el revestimiento se cura a una película dura y brillante que tiene una dureza de lápiz de 3H.

30 El revestimiento despegable curado por radia-

ción se reviste luego por impresión con una laca transparente compuesta de 6 partes de acetato-butirato de celulosa (Eastman EAB 171-40), 55 partes de acetato de etilo, 28 partes de tolueno, y 11 partes de etanol al 95% (calidad para impresión). El revestimiento por impresión se realiza utilizando un cilindro de mordentado con barniz regular que tiene una profundidad de aproximadamente 20 a 40 micras, una plantilla de 120 líneas y una pared 15-20 (equivalente a una varilla Mayer Nº 8). El revestimiento de laca aplicado se seca a 60°C durante 1 minuto.

La impresión de dibujo se imprime luego sobre la capa de laca transparente utilizando tinta modificada con poliamida-nitrocelulosa que contiene pigmento o tinte del color deseado (ZYROTO WHITE, vendido por Gotham Ink and Color Co., que contiene un pigmento de dióxido de titanio). El área de la impresión de dibujo es más pequeña que la de la capa de laca impresa y está comprendida en su totalidad dentro del margen de la capa de laca.

Sobre la tinta, como una sobreimpresión, se aplica después una capa adhesiva transparente que comprende una solución de resina poliamídica termoplástica activable por el calor en forma de laca (VERSAMIDE 940, vendida por General Mills) seguido por secado del adhesivo a un estado seco no pegajoso. El área de la sobreimpresión adhesiva es más pequeña que la de la laca y está comprendida en su totalidad dentro de los márgenes de la capa de laca.

No hay adherencia alguna durante las tres operaciones de impresión.

La etiqueta de calco por el calor, como se ha formado arriba, se pone luego en contacto con una botella

de polietileno, cuya superficie se ha tratado para hacerla más receptiva a la impresión de una manera convencional tal como por contacto con una llama. Se aplican calor y presión al refuerzo provisional para efectuar la impresión de la capa adhesiva contra las superficies de polietileno. A medida que se aplica calor, aproximadamente 177°C, no se produce reblandecimiento alguno de la capa despegable o la capa de acetato de celulosa, pero la sobreimpresión adhesiva se activa por el calor para dar un estado altamente pegajoso y unirse así a la superficie de polietileno de la botella. El refuerzo provisional puede separarse después de la etiqueta de calco, o bien puede dejarse sobre el calco y arrancarse en un momento subsiguiente sin riesgo de que se desprenda el calco de la superficie de polietileno. No queda porción alguna de la capa despegable sobre el calco después de arrancar el refuerzo provisional, y no se separa porción alguna de la laca con la capa despegable. Después de enfriamiento y desprendimiento del refuerzo provisional, la botella así revestida se trata a la llama y se determina la adherencia de la etiqueta a aquélla. La adherencia era excelente.

#### EJEMPLO 28

Igual que el Ejemplo 27, excepto que se utilizan 1,0 partes de ciclododecano en lugar de la Cera Esso 3150.

#### 25. EJEMPLO 29

Igual que el Ejemplo 27, excepto que se utilizan 1,0 partes de ácido esteárico en lugar de Cera Esso 3150.

#### EJEMPLO 30

30

Igual que el Ejemplo 27, excepto que se

utilizan 1,4 partes de metanacril-oxipropil-trimetoxi-silano (Union Carbide, silano A-174) en lugar de la Cera Esso 3150.

EJEMPLO 31

5 Igual que el Ejemplo 27, excepto que se utilizan 0,6 partes de cera Esso (Farbwerke Hoechst AB, cera de tipo Montana) en lugar de la Cera Esso 3150.

EJEMPLO 32

10 Igual que el Ejemplo 27, excepto que se utilizan 1,0 partes de cera FL (Farbwerke Hoechst AB, cera de tipo Montana) en lugar de la cera Esso 3150.

EJEMPLO 33

Igual que el Ejemplo 27, excepto que se utilizan 1,4 partes de cera F (Farbwerke Hoechst AB, cera de tipo Montana) en lugar de la cera Esso 3150.

15 EJEMPLO 34

Igual que el Ejemplo 27, excepto que se utilizan 0,5 partes de octadecanol en lugar de la cera Esso 3150.

EJEMPLO 35

20 Igual que el Ejemplo 27, excepto que se utilizan 1,0 partes de oleamida (Armour Industrial Chemical Co., Armid O) en lugar de la cera Esso 3150.

EJEMPLO 36

25 Igual que el Ejemplo 27, excepto que se utilizan 1,4 partes de acrilato de estearilo en lugar de la cera Esso 3150.

EJEMPLO 37

30 Igual que el Ejemplo 27, excepto que se utilizan 0,6 partes de acrilato de isodecilo en lugar de la cera Esso 3150.

EJEMPLO 38

Igual que el Ejemplo 27, excepto que se utilizan 1,0 partes de lubricante fluorado LG-160 (Hooker Chemical Co.) en lugar de la cera Esso 3150.

5 EJEMPLO 39

Igual que el Ejemplo 27, excepto que se utilizan 1,4 partes de cera de halo-hidrocarburos (Halocarbon Products Corp.) en lugar de la cera Esso 3150.

10 EJEMPLO 40

Igual que el Ejemplo 27, excepto que se utilizan 1,0 partes de silicona S-30 (Union Carbide Co.) en lugar de la cera Esso 3150.

15 EJEMPLO 41

Igual que el Ejemplo 27, excepto que se utilizan 1,0 partes de silicona L-31 (Union Carbide Co.) en lugar de la cera Esso 3150.

20 EJEMPLO 42

Igual que el Ejemplo 27, excepto que se utilizan 0,5 partes de Syl-Off 291 (Dow Corning Co.) en lugar de la cera Esso 3150.

25 EJEMPLO 43

Igual que el Ejemplo 27, excepto que se utilizan 1,0 partes de Syl-Off 291 que contiene 6% de Catalizador 23A (Dow Corning Co.) en lugar de la cera Esso 3150.

30 EJEMPLO 44

Igual que el Ejemplo 27, excepto que se utilizan 1,0 partes de cera V (Farbwerke Hoechst AG, poli(octadecil-vinil-éter)) en lugar de la cera Esso 3150.

EJEMPLO 45

Igual que el Ejemplo 27, excepto que se uti-

lizan 1,4 partes de cera W (Farbwerke Hoechst AG, grasa animal hidrogenada), en lugar de la cera Esso 3150.

#### EJEMPLO 46

22,6 partes de poliuretano insaturado preparado a partir de 1 mol de poliéster-trialcohol, 3 moles de 2,4-toluendiisocianato, y 3 moles de acrilato de 2-hidroxietilo, 20,4 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, 20,15 partes de tetraacrilato de pentaeritrita, 18,38 partes de 1,6-hexanodiol-diacrilato, 12,44 partes de trimetilolpropano-triacrilato, 6,03 partes de aceite de soja epoxidado acrilado (Union Carbide Co., Actomer X-70), 6,0 partes de benzoin-isobutiléter, 2,0 partes de cera Esso 3150 (cera de parafina, punto de fusión aproximado 132°C) y 30 partes de cloruro de metileno se mezclan bien hasta que se obtiene una solución homogénea.

Un papel soporte fabricado de hoja revestida de arcilla suave con un peso de aproximadamente 7,26 kg por resma (500 hojas, 25 cm x 62,5 cm) se reviste con la solución anterior (utilizando una varilla Mayer Nº 20). El papel revestido se expone luego durante 0,1 segundo a la radiación UV emitida por una lámpara de vapor de mercurio a presión intermedia (Hanovia, de 80 w/cm) a una distancia de 12,5 cm de la lámpara. La distancia coincide con el segundo punto focal creado por el reflector elíptico. Por esta exposición, el revestimiento se cura para dar una película dura y brillante que tiene una dureza de lápiz de 3H.

El revestimiento despegable curado por radiación se reviste luego por impresión con una laca transparente compuesta de 6 partes de acetato-butirato de celulosa (Eastman EAB 171-40), 55 partes de acetato de etilo, 28.

partes de tolueno y 11 partes de etanol al 95% (calidad para impresión). El revestimiento por impresión se realiza utilizando un cilindro de mordentado de barniz regular que tiene una profundidad de aproximadamente 20 a 40 micras, una plan-  
5 tilla de 120 líneas y una pared 15-20 (equivalente a una varilla Mayer Nº 8). El revestimiento de laca aplicado se seca a 60°C.

La impresión de dibujo se imprime luego sobre la capa de laca transparente utilizando tinta modificada con poliamida-nitrocelulosa que contiene pigmento o tinte  
10 del color deseado (ZYROTO WHITE, vendido por Gotham Ink and Color Co., que contiene un pigmento de dióxido de titanio). El área de la impresión del dibujo es menor que la de la capa de laca impresa y está comprendida totalmente dentro del  
15 margen de la capa de laca.

Sobre la tinta, como una sobreimpresión, se aplica luego como revestimiento una capa adhesiva transparente que comprende una solución de una resina poliamídica termoplástica activable por el calor en forma de laca (VERSA-  
20 MIDE 940, vendida por General Mills) seguido por secado del adhesivo para dar un estado seco no pegajoso. El área de la sobreimpresión adhesiva es menor que la de la laca, y cae por completo dentro de los márgenes de la capa de laca.

No hay adherencia alguna durante las tres  
25 operaciones de impresión.

La etiqueta de calco por el calor, tal como se ha formado arriba, se pone luego en contacto con una botella de polietileno, cuya superficie se ha tratado para hacerla más receptiva a la impresión de una manera convencional tal como por contacto con una llama. Se aplican calor  
30

y presión al refuerzo provisional para efectuar el prensado de la capa de adhesivo contra las superficies de polietileno. A medida que se aplica calor, aproximadamente 177°C, no se produce reblandecimiento alguno de la capa despegable o la

5 capa de acetato de celulosa, pero la sobreimpresión adhesiva se activa por el calor a un estado altamente pegajoso y se une a la superficie de polietileno de la botella. El refuerzo provisional puede separarse luego de la etiqueta de transferencia o puede dejarse sobre dicha transferencia y arrancar-

10 se en un momento subsiguiente sin riesgo de que se desprenda el calco de la superficie de polietileno. No queda porción alguna de la capa despegable sobre la calcomanía después de arrancar el refuerzo provisional, y no se desprende porción alguna de la capa de la capa despegable. Después de

15 enfriar y desprender el refuerzo provisional, la botella así revestida se trata a la llama y se determina la adherencia de la etiqueta a la misma. La adherencia era excelente.

#### EJEMPLO 47

Igual que el Ejemplo 46, excepto que se emplearon 3,0 partes de ciclododecano en lugar de la cera Esso

20 3150.

#### EJEMPLO 48

Igual que el Ejemplo 46, excepto que se emplearon 2,0 partes de ácido esteárico en lugar de la cera

25 Esso 3150.

#### EJEMPLO 49

Igual que el Ejemplo 46, excepto que se utilizaron 2,4 partes de metacril-oxipropil-trimetoxi-silano (Union Carbide silano A-174) en lugar de la cera Esso 3150.

#### EJEMPLO 50

Igual que el Ejemplo 46, excepto que se emplearon 3,0 partes de cera E (Farbwerke Hoechst AG, cera de tipo Montana) en lugar de la cera Esso 3150.

EJEMPLO 51

5                   Igual que el Ejemplo 46, excepto que se emplean 2,0 partes de cera FL (Farbwerke Hoechst AG, cera de tipo Montana) en lugar de la cera Esso 3150.

EJEMPLO 52

10                   Igual que el Ejemplo 46, excepto que se emplean 2,4 partes de cera F (Farbwerke Hoechst AG, cera de tipo Montana) en lugar de la cera Esso 3150.

EJEMPLO 53

15                   Igual que el Ejemplo 46, excepto que se emplean 3,0 partes de octadecanol en lugar de la cera Esso 3150.

EJEMPLO 54

Igual que el Ejemplo 46, excepto que se utilizan 4,0 partes de oleamida (Armour Industrial Chemical Co., Armid 0) en lugar de la Cera Esso 3150.

20                   EJEMPLO 55

Igual que el Ejemplo 46, excepto que se utilizan 3,0 partes de acrilato de estearilo en lugar de la cera Esso 3150.

EJEMPLO 56

25                   Igual que el Ejemplo 46, excepto que se utilizan 2,5 partes de acrilato de isodecilo en lugar de la cera Esso 3150.

EJEMPLO 57

30                   Igual que el Ejemplo 46, excepto que se utilizan 3,0 partes de lubricante fluorado LG-160 (Hooker Chemi-

cals Co.) en lugar de la cera Esso 3150.

EJEMPLO 58

Igual que el Ejemplo 46, excepto que se utilizan 3,0 partes de cera de halo-hidrocarburos (Halocarbon Products Corp.) en lugar de la cera Esso 3150.

EJEMPLO 59

Igual que el Ejemplo 46, excepto que se emplean 4,0 partes de silicona S-30 (Unión Carbide Co.) en lugar de la cera Esso 3150.

EJEMPLO 60

Igual que el Ejemplo 46, excepto que se emplean 4,0 partes de silicona L-31 (Unión Carbide Co.) en lugar de la cera Esso 3150.

EJEMPLO 61

Igual que el Ejemplo 46, excepto que se emplean 2,0 partes de Syl-Off 291 (Dow Corning Co.) en lugar de la cera Esso 3150.

EJEMPLO 62

Igual que el Ejemplo 46, excepto que se emplean 4,0 partes de Syl-Off 291 que contienen 6% de Catalizador 23A (Dow Corning Co.) en lugar de la cera Esso 3150.

EJEMPLO 63

Igual que el Ejemplo 46, excepto que se emplean 3,0 partes de cera V (Farbwerke Hoechst AG, poli(octadecil-vinil-éster)) en lugar de la cera Esso 3150.

EJEMPLO 64

Igual que el Ejemplo 46, excepto que se utilizan 2,4 partes de cera W (Farbwerke Hoechst AG, grasa animal hidrogenada) en lugar de la cera Esso 3150.

EJEMPLO 65

66,3 partes poliuretano insaturado, preparado a partir de 1 mol de poliéter-trialcohol (Voranol CP700), 3 moles de 2,4-toluen-diisocianato, y 3 moles de acrilato de 2-hidroxietilo, 72,3 partes de trimetilolpropano-triacrilato, 1,5 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, 68 partes de 1,4-butanodiol-diacrilato, 50 partes de aceite de soja epoxidado acrílado (Union Carbide Co., Actomer X-70), 2 partes de acrílato de estearilo, 15,6 partes de benzoin-isobutil-éter y 5,0 partes de caucho de silicona W-982 de Union Carbide Co. (polidimetilsiloxano con cierto grado de insaturación) se mezclan bien en un mezclador de rodillos. Se obtiene como producto un aceite ligero homogéneo, transparente e incoloro.

Se aplican sobre papel películas de 5,08-25,4 micras de espesor con varillas de revestimiento enrolladas con alambre. El papel revestido se expone a la radiación UV emitida por una lámpara de vapor de mercurio a presión intermedia (Hanovia, 80 w/cm) a una distancia de 12,5 cm de la lámpara (segundo punto focal creado por el reflector elíptico). Después de esta exposición, las películas se han curado para dar revestimientos duros y brillantes.

Se deposita un adhesivo separable de 4,08 kg/resma sobre un substrato de papel; después de ello se estratifica el papel revestido sobre el papel despegable. La fuerza para desprender una tira de 2,5 cm de anchura a una velocidad de 30 cm/min es de 17,2 g/cm lineal.

#### EJEMPLO 66

66,3 partes de poliuretano insaturado, preparado a partir de 1 mol de poliéter-trialcohol (Voranol CP 700), 3 moles de 2,4-toluen-diisocianato y 3 moles de acrí-

lato de 2-hidroxi-etilo, 72,3 partes de trimetilolpropano triacrilato, 15 partes de acrilato de 2-hidroxi-etilo, 68 partes de 1,4-butanodiol-diacrilato, 50 partes de aceite de soja epoxidado acrilado (Union Carbide Co., Actomer X-70), 2 partes de acrilato de estearilo, 15,6 partes de benzoin-isobutil-éter y 10,0 partes de Viscasil 60000 (General Electric; poli(dimetilsiloxano) de viscosidad 60'000 centistokes) se mezclan bien en un mezclador de rodillos. Se obtiene un aceite ligero homogéneo, transparente e incoloro, como producto.

Se aplican películas de 5,08-25,4 micras de espesor con varillas de revestimiento enrolladas con alambre sobre papel. El papel revestido se expone a la radiación UV emitida por una lámpara de vapor de mercurio a presión intermedia (Hanovia, 80 w/cm) a una distancia de 12,5 cm de la lámpara (segundo punto focal creado por el reflector elíptico). Después de esta exposición, las películas se han curado para dar revestimientos duros y brillantes.

Se deposita un adhesivo separable de 4,08 kg/resma sobre un substrato de papel; después de ello se estratifica el papel revestido sobre el papel despegable. La fuerza para desprender una tira de 2,5 cm de anchura a una velocidad de 30 cm/min es de 22 g/cm lineal.

#### EJEMPLO 67

66,3 partes de poliuretano insaturado, preparado a partir de 1 mol de poliéter-trialcohol (Voranol CP700), 3 moles de 2,4-toluendiisocianato, y 3 moles de acrilato de 2-hidroxi-etilo, 72,3 partes de trimetilolpropano-triacrilato, 1,5 partes de acrilato de 2-hidroxi-etilo, 68

partes de 1,4-butanodiol-diacrilato, 50 partes de aceite de soja epoxidado acrilado (Union Carbide Co., Actomer X-70), 2 partes de acrilato de estearilo, 15,6 partes de benzoin-isobutil-éter y 6,43 partes de silicona L-31 (Union Carbide Co.; poli(metil-hidrógeno-siloxano), se mezclan bien en un mezclador de rodillos. Se obtiene como producto un aceite ligero transparente e incoloro.

Se aplican películas de 5,08-25,4 micras de espesor con varillas de revestimiento enrolladas con alambre, sobre papel. El papel revestido se expone a la radiación UV emitida por una lámpara de vapor de mercurio a presión intermedia (Hanovia, 80 w/cm) a una distancia de 12,5 cm de la lámpara (segundo punto focal creado por el reflector elíptico). Después de esta exposición, las películas se han curado para dar revestimientos duros y brillantes.

Se deposita un adhesivo separable de 4,08 kg/resma sobre un substrato de papel; después de ello se estratifica el papel revestido sobre el papel despegable. La fuerza para desprender una tira de 2,5 cm de anchura a una velocidad de 30 cm/min es de 32 g/cm lineal.

#### EJEMPLO 68

66,3 partes de poliuretano insaturado, preparados a partir de 1 mol de poliéter-trialcohol (Voranol CP700), 3 moles de 2,4-toluendiisocianato, y 3 moles de acrilato de 2-hidroxietilo, 72,3 partes de trimetilolpropanotriacrilato, 1,5 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, 68 partes de 1,4-butanodiol-diacrilato, 50 partes de aceite de soja epoxidado acrilado (Union Carbide Co., Actomer X-70), 2 partes de acrilato de estearilo, 15,6 partes de benzoin-

isobutil-éter y 2,65 partes de silicona L-522 (Union Carbide Co., poli(dimetilsiloxano) con algunos grupos hidroxietilo), se mezclan bien en un mezclador de rodillos. Se obtiene como producto un aceite ligero transparente y homogéneo.

Se aplican películas de 5,08-25,4 micras de espesor con varillas de revestimiento enrolladas con alambre, sobre papel. El papel revestido se expone a la radiación UV emitida por una lámpara de vapor de mercurio a presión intermedia (Hanovia, 80 w/cm), a una distancia de 12,5 cm de la lámpara (segundo punto focal creado por el reflector elíptico). Después de esta exposición, las películas se han curado a revestimientos duros y brillantes.

Se deposita un adhesivo separable de 4,08 kg/resma sobre un substrato de papel; después se estratifica el papel revestido al papel despegable. La fuerza para desprender una tira de 2,5 cm de anchura a una velocidad de 30 cm/min es de 12 g/cm lineal.

Los revestimientos despegables de esta invención pueden fabricarse también por curado mediante radiación de un prepolímero acrílico que contiene cera. Esto se ilustra por el ejemplo inmediatamente siguiente.

#### EJEMPLO 69

75 partes de trimetilolpropano-triacrilato, 25 partes de neopentilglicol-diacrilato, 5 partes de cera de halo-hidrocarburos (Halocarbon Products Corp., mezcla de clorofluorohidrocarburos completamente halogenados) y 10 partes de benzoin-isobutil-éter se mezclan en un mezclador de 3 rodillos hasta homogeneidad. Se

obtiene una solución clara.

Se aplican películas de 5,08-25,4 micras de espesor con una varilla de revestimiento enrollada con alambre, sobre papel. El papel revestido se expone a la radiación UV emitida por una lámpara de vapor de mercurio de presión intermedia (Hanovia, 80 w/cm) a una distancia de 12,5 cm de la lámpara (segundo punto focal creado por el reflector elíptico). Después de esta exposición, las películas se han curado a revestimientos duros y brillantes.

Se deposita un adhesivo separable de 4,08 kg/resma sobre un substrato de papel; se estratifica luego el papel revestido al papel despegable. La fuerza para desprender una tira de 2,5 cm de anchura a una velocidad de 30 cm/min es de 12,4 g/cm lineal.

El Ejemplo 69 ilustra que la nueva clase de revestimientos de tipo despegable curables por radiación de acuerdo con la invención puede fabricarse sin ningún componente de poliuretano o poliamida en la resina insaturada. Un contenido de poliuretano o poliamida en el prepolímero insaturado curable por radiación es, sin embargo, una necesidad práctica para una tinta, barniz de sobreimpresión o revestimiento de paneles o baldosas satisfactorios.

Los Ejemplos 70 y 71 ilustran otros prepolímeros de poliuretano.

#### EJEMPLO 70

864 partes de un tetraisocianato (Desmodur HL TDI isocianurato; preparado a partir de 4 moles de 2,4-

toluendiisocianato y 1 mol de hexametilendiisocianato; PM 864; equivalente de isocianato 216), 1000 partes de tetrahidrofurano seco, y 1,0 partes de octoato estannoso se ponen en un recipiente equipado con un agitador y atmósfera protectora de nitrógeno. Se añaden luego 1628 partes de poli(óxido de propileno)dialcohol (Dow Voranol P400; índice de hidroxilo 275; 0,02% de agua) a un ritmo tal que la temperatura de la mezcla de reacción no se eleve por encima de 50°C. La mezcla de reacción se agita a esta temperatura durante una hora más. Después de esta etapa, se añaden 510 partes de acrilato de 2-hidroxietilo (exceso de 10%) a un ritmo tal que la mezcla de reacción comience a refluir suavemente. Se continúa agitando a reflujo durante una hora más. Al final de este período se añaden 2,0 partes de p-metoxifenol y se elimina el disolvente a presión reducida. Se obtiene un aceite viscoso transparente e incoloro como producto.

#### EJEMPLO 71

348 partes de 2,4-toluendiisocianato, 500 partes de tetrahidrofurano seco y 0,5 partes de octoato estannoso se ponen en un recipiente equipado con un agitador y atmósfera protectora de nitrógeno. Se añaden luego 400 partes de poli(óxido de etileno)dialcohol (índice de hidroxilo 280) disuelto en 200 partes de tetrahidrofurano seco, a tal velocidad que la temperatura de la mezcla de reacción no ascienda a más de 50°C. Se agita la mezcla de reacción a esta temperatura durante 1 hora más. Después de esta etapa, se añaden 286 partes de metacrilato de hidroxietilo (10% de exceso) a tal ritmo que la mezcla de reacción comience a refluir. Se continúa entonces la agitación

a reflujo durante 1 hora más. Al final de este período se añaden 1,0 partes de p-metoxifenol y se separa el disolvente a presión reducida. Se obtiene como producto un aceite viscoso transparente e incoloro.

5 EJEMPLO 72

20,27 partes de poliuretano insaturado preparado a partir de 1 mol de poliéter-trialcohol, 3 moles de 2,4-toluendiisocianato, y 3 moles de acrilato de 2-hidroxietilo, 11,16 partes de trimetilolpropano-triacrilato, 7,39 partes de neopentilglicol-diacrilato, 6,16 partes de 1,6-hexanodiol-diacrilato, 17,45 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, 5,34 partes de aceite de soja epoxidado acrilado (Union Carbide Co., Actomer X-70), 7,39 partes de benzoinisobutil-éter, 4,72 partes de aceite de silicona (Dow Corning, PA-11), y 2,67 partes de aceite de fluoroclorohidrocarburos (Halocarbon Products Corp., Halocarbon oil D, 8/100), se mezclan bien hasta que se obtiene una solución homogénea.

Un papel soporte fabricado a partir de una hoja revestida con arcilla suave, con un peso de 7,26 kg por resma se reviste con la solución anterior. El papel revestido se expone luego durante 0,1 segundo a la radiación UV emitida por una lámpara de vapor de mercurio a presión intermedia (Hanovia, 80 w/cm) a una distancia de 12,5 cm de la lámpara. Esta exposición cura el revestimiento para dar una película dura y brillante.

El revestimiento despegable curado por radiación se trata luego adicionalmente como se indica en el Ejemplo 46.

Otros materiales céreos que pueden usarse en formulaciones similares a las del Ejemplo 72 en sustitución

ción del aceite de silicona y aceite de fluorohidrocarburos de dicho Ejemplo se dan en los Ejemplos 73-85 siguientes.

EJEMPLO 73

5 4,72 partes de aceite de silicona (Dow Corning, PA-11)

2,67 partes de aceite fluoroclorohidrocarbonado (Halocarbon Products Corp., Halocarbon oil 437)

EJEMPLO 74

10 1,4 partes de cera éster (Hoechst, E-Wax)

1,4 partes de aceite fluoroclorohidrocarbonado (Halocarbon Products Corp., Halocarbon oil 0,8/100)

EJEMPLO 75

15 1,4 partes de ciclododecano, disuelto en 4,2 partes de cloruro de metileno (MC)

1,4 partes de Halocarbon oil 0,8/100

EJEMPLO 76

1,4 partes de ciclododecano disuelto en 4 partes de MC

1,4 partes de Halocarbon oil 437

20 EJEMPLO 77

0,94 partes de ciclododecano disuelto en 3 partes de MC

4,7 partes de dimetildifenil-polisiloxano (General Electric Co., Silicona SF-1153).

25 EJEMPLO 78

0,94 partes de ciclododecano, disuelto en 3 partes de MC

4,7 partes de vinil-trietoxi-silano (Union Carbide Corp., Silano A-151)

30 EJEMPLO 79

0,94 partes de ciclododecano, disuelto en 3 partes de MC

4,70 partes de aceite de silicona (Union Carbon, Silicone Y-2902)

5 EJEMPLO 80

0,94 partes de ciclododecano, disuelto en 3 partes de MC

4,70 partes de fluido de organosilicona no iónico (Union Carbide, Silicone L-49)

10 EJEMPLO 81

0,94 partes de ciclododecano, disuelto en 3 partes de MC

4,70 partes de fluido de organosilicona no iónico (Union Carbide, Silicone L-7001).

15 EJEMPLO 82

0,94 partes de ciclododecano, disuelto en 3 partes de MC

4,70 partes de N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropiltrimetoxi-silano (Union Carbide, Silane A-1120).

20 EJEMPLO 83

0,94 partes de ciclododecano, disueltos en 3 partes de MC

4,70 partes de fluido de organosilano no iónico (Union Carbide, Silicone L-522).

25 EJEMPLO 84

2,29 partes de cera fluoroclorohidrocarbura-  
da (Halocarbon Products Corp., Halocarbon wax 6000),  
disuelta en 9,3 partes de tetrahidrofurano.

EJEMPLO 85

30

0,93 partes de aceite de dimetil-polisiloxano

(Union Carbide, Silicone L-522

2,78 partes de aceite fluoroclorohidrocarburo  
do (Halocarbon Products Corp., Halocarbon oil 437)

5 Los Ejemplos 86, 87, 91, 92 y 93 ilustran un  
revestimiento despegable curable por radiación preparado a  
partir de resinas epoxídicas acriladas dispersadas en monó-  
meros de acrilato. Los Ejemplos 88, 89 y 90 ilustran reves-  
timientos despegables preparados a partir de resinas poliés-  
ter insaturadas dispersadas en monómeros de acrilato. El Ejem-  
10 plo 95 es una formulación de revestimiento despegable de mo-  
nómeros de acrilato sin prepolímero. Los Ejemplos 96, 97, 98,  
99 y 100 ilustran revestimientos despegables preparados a  
partir de resinas epoxídicas polimerizables por despegado  
del catalizador después de la exposición a radiación ionizan-  
15 te. Los Ejemplos 101, 102, y 103 ilustran revestimientos des-  
pegables preparados a partir de uretanos poliinsaturados en  
ésteres de acrilatos, mientras que el Ejemplo 104 ilustra  
otro revestimiento despegable preparado a partir de ésteres  
acrílicos.

20 EJEMPLO 86

33,06 partes de Epocryl 25-A-60 (Shell Chem.  
Co., 60% de éster de dimetacrilato del bis-glicidil-éter de  
Bisfenol A en acetona como disolvente), 33,06 partes de tri-  
metilolpropano-triacrilato, 14 partes de tetraacrilato de  
25 pentaeritrita, 14 partes de neopentilglicol-diacrilato,  
33,46 partes de 1,6-hexanodiol-diacrilato, 14 partes de  
acrilato de 2-hidroxietilo, 8,26 partes de aceite de soja  
epoxidado acrilado (Union Carbide Co., Actomer X-70), 9,91  
partes de benzoin-isobutil-éter, y 2,64 partes de gamma-me-  
30 tacriloxi-propiltrimetoxisilano (Union Carbide Co., Silane

A-174) se mezclan bien hasta que se obtiene una solución homogénea.

La solución resultante se trata luego adicionalmente como se indica en el Ejemplo 72.

5 EJEMPLO 87

20,00 partes de Epocryl DRH-303 (Shell Chem. Co., éster de diacrilato de resina líquida de bisfenol A), 20,00 partes de trimetilolpropano-triacrilato, 13,00 partes de tetraacrilato de pentaeritrita, 15,21 partes de neopentilglicol-diacrilato, 18,25 partes de 1,6-hexanodiol-diacrilato, 14 partes de acrilato de 2-hidroxi-etilo, 8,50 partes de aceite de soja epoxidado acrilado (Union Carbide Co., Actomer X-70), 10,20 partes de benzoin-isobutil-éter, 1,10 partes de ciclododecano, disuelto en 3,5 partes de cloruro de metileno, y 5,00 partes de N-beta-aminoetil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano (Union Carbide Co., Silane A-1120) se mezclan bien hasta obtener una solución homogénea.

La solución resultante se trata luego adicionalmente como se indica en el Ejemplo 72.

20 EJEMPLO 88

20,10 partes de poliéster insaturado, fabricado a partir de ácido adípico, anhídrido maleico, y hexanodiol; peso molecular aproximado 3000, 4 enlaces dobles por poliéster; 20,00 partes de trimetilolpropano-triacrilato, 20 partes de tetraacrilato de pentaeritrita, 20,00 partes de neopentilglicol-diacrilato, 20,00 partes de 1,6-hexanodiol-diacrilato, 5,10 partes de acrilato de 2-hidroxi-etilo, 5,50 partes de aceite de soja epoxidado acrilado (Union Carbide Co., Actomer X-70), 10,00 partes de benzoin-isobutil-éter, 1,50 partes de ciclododecano, disuelto en 4,5 partes de clo-

ruro de metileno, y 1,50 partes de aceite fluoroclorohidrocarburo (Halocarbon Products Corp., Halocarbon oil 437) se mezclan bien hasta obtener una solución homogénea.

La solución resultante se trata luego adicionalmente como se indica en el Ejemplo 72.

#### EJEMPLO 89

20,00 partes de poliéster insaturado, fabricado a partir de ácido adípico, anhídrido maleico, y hexanodiol; peso molecular aproximado 3000; 4 enlaces dobles por poliéster; 20,00 partes de trimetilolpropano-triacrilato, 15 partes de tetraacrilato de pentaeritrita, 20,00 partes de neopentilglicol-diacrilato, 20,00 partes de 1,6-hexanodiol-diacrilato, 6,00 partes de acrilato de 2-hidroxi-etilo, 5,00 partes de aceite de soja epoxidado acrilado (Union Carbide Co., Actomer X-70), 9,00 partes de benzoin-isobutil-éter, 1,20 partes de ciclododecano, disuelto en 3,6 partes de cloruro de metileno, y 5,00 partes de N-beta-aminoetil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano (Union Carbide Co., Silane A-1120) se mezclan bien hasta obtener una solución homogénea.

La solución resultante se trata luego adicionalmente como se indica en el Ejemplo 72.

#### EJEMPLO 90

20,00 partes de poliéster insaturado, fabricado a partir de ácido adípico, anhídrido maleico, y hexanodiol; peso molecular aproximado 3000; 4 enlaces dobles por poliéster, 20,00 partes de trimetilolpropano-triacrilato, 20 partes de tetraacrilato de pentaeritrita, 20,00 partes de neopentilglicol-diacrilato, 20,00 partes de 1,6-hexanodiol-diacrilato, 5,00 partes de acrilato de 2-hidroxi-etilo, 7 partes de aceite de soja epoxidado acrilado (Union Carbide

Co., Actomer X-70), 10,00 partes de benzoin-isobutil-éter, 1,20 partes de ciclododecano, disuelto en 3,6 partes de cloruro de metileno, y 5,00 partes de dimetil-difenil-polisiloxano (General Electric Co., Silicone SF-1153) se mezclan bien hasta obtener una solución homogénea.

La solución resultante se trata luego adicionalmente como se indica en el Ejemplo 72.

#### EJEMPLO 91

20,00 partes de Epocryl DRH-303 (Shell Chem. Co., éster de diacrilato de resina líquida de bisfenol A), 20,00 partes de trimetilolpropano-triacrilato, 12,00 partes de tetraacrilato de pentaeritrita, 20,00 partes de neopentil glicol-diacrilato, 15,00 partes de 1,6-hexanodiol-diacrilato, 5,00 partes de acrilato de 2-hidroxi-etilo, 6,00 partes de aceite de soja epoxidado acrilado (Union Carbide Co., Actomer X-70), 10,00 partes de benzoin-isobutil-éter, 1,50 partes de ciclododecano, disuelto en 4,5 partes de cloruro de metileno, y 1,50 partes de aceite fluoroclorohidrocarbonado (Halocarbon Products Corp., Halocarbon oil 437) se mezclan bien hasta obtener una solución homogénea.

La solución resultante se trata luego adicionalmente como se indica en el Ejemplo 72.

#### EJEMPLO 92

20,00 partes de Epocryl DRH-303 (Shell Chem. Co., éster de diacrilato de resina líquida de bisfenol A), 20,00 partes de trimetilolpropano-triacrilato, 12,00 partes de tetraacrilato de pentaeritrita, 20,00 partes de neopentil glicol-diacrilato, 15,00 partes de 1,6-hexanodiol-diacrilato, 5,00 partes de acrilato de 2-hidroxi-etilo, 6,00 partes de aceite de soja epoxidado acrilado (Union Carbide Co., Acto-

mer X-70), 10,00 partes de benzoin-isobutil-éter, 1,20 partes de ciclododecano, disuelto en 3,6 partes de cloruro de metileno, 5,00 partes de dimetil-difenil-polisiloxano (General Electric Co., Silicona SR-1153) se mezclan bien hasta  
5 obtener una solución homogénea.

La solución resultante se trata luego adicionalmente como se indica en el Ejemplo 72.

#### EJEMPLO 93

20,00 partes de Epocryl DRH-303 (Shell Chem. Co., éster de diacrilato de resina líquida de bisfenol A),  
10 20,00 partes de trimetilolpropano-triacrilato, 12,00 partes de tetraacrilato de pentaeritrita, 20,00 partes de neopentilglicol-diacrilato, 15,00 partes de 1,6-hexanodiol-diacrilato,  
5,00 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, 6,00 partes de  
15 aceite de soja epoxidado acrilado (Union Carbide Co., Actomer X-70), 10,00 partes de benzoin-isobutil-éter, y 2,00 partes de ciclododecano, disuelto en 6,0 partes de cloruro de metileno, se mezclan bien hasta obtener una solución homogénea.

20 La solución resultante se trata luego adicionalmente como se indica en el Ejemplo 72.

#### EJEMPLO 95

##### Ingredientes

20,0 partes de polipropilenglicol TP 340 triacrilato  
25 15,0 partes de trimetilolpropano-triacrilato  
15,0 partes de tetraacrilato de pentaeritrita  
15,0 partes de neopentilglicol-diacrilato  
15,0 partes de 1,6-hexanodiol-diacrilato  
10,0 partes de acrilato de 2-hidroxietilo  
30 5,0 partes de aceite de soja epoxidado acrilado

(Unión Carbide Co., Actomer X-70)

10,0 partes de benzoin-isobutil-éter

1,0 partes de ciclododecano, disuelto en 3,0 partes de cloruro de metileno.

5 4,0 partes de dimetil-difenil-polisiloxano (General Electric Silicona SF-1153).

#### EJEMPLO 96

##### Ingredientes

212,0 partes de diglicidil-éter de bisfenol A

10 106,0 partes de (3,4-epoxiciclohexil)-metil-3,4-epoxiciclohexano-carboxilato.

3,18 partes de alcohol-glicidil-éter en el que los grupos alcohol son predominantemente dodecilo y tetradecilo

15 4,0 partes de carbonato de propileno, que contiene disueltas 2,45 partes de p-clorobenceno-diazonio-hexafluorofosfato como precursor del catalizador

20 0,75 partes de N,N-dimetilacetamida como inhibidor de la gelificación

3,0 partes de ciclododecano disuelto en 9,0 partes de cloruro de metileno

12,0 partes de fluido de organosilicona no iónico (Union Carbide Silicona, L-522

#### 25 EJEMPLO 97

##### Ingredientes

212,0 partes de diglicidil-éter de bisfenol A

106,0 partes de (3,4-epoxiciclohexil)-metil-3,4-epoxiciclohexano-carboxilato

30 3,18 partes de alcohol-glicidil-éter en el que

los grupos alcohol son predominantemente dodecilo y tetradecilo

4,0 partes de carbonato de propileno, que contiene disueltas 2,45 partes de p-clorobenceno-diazonio-hexafluorofosfato como precursor del catalizador

0,75 partes de N,N-dimetilacetamida como inhibidor de la gelificación

3,0 partes de cera Halocarbon 6,00 (Halocarbon Products Corp.).

#### EJEMPLO 98

##### Ingredientes

534,0 partes de aducto de bis(dialcoholamina) con bis-glicidil-éster de bisfenol A

488,0 partes de tetra-beta-mercaptopropionato de pentaeritrita

1,0 partes de dibenzosuberona

30,0 partes de aceite Halocarbon 437 (Halocarbon Products Corp.)

#### EJEMPLO 99

##### Ingredientes

534,0 partes de aducto de bis(dialilamina) con bis-glicidil-éster de bisfenol A

488,0 partes de tetra-beta-mercaptopropionato de pentaeritrita

1,0 partes de dibenzosuberona

10,0 partes de ciclododecano, disuelto en 30 partes de cloruro de metileno

50,0 partes de N-beta-aminoetil-gamma-aminopropiltrimetoxi-silano (Union Carbide Co., Silano

A-1120).

EJEMPLO 100

Ingredientes

- 5 584,0 partes de aducto de bis(dialilamina) con  
Epon 828 (Shell Chemical Co.; bis glicidil  
éter de resina tipo bisfenol A con equiva-  
lente epoxídico de aproximadamente 195)  
488,0 partes de tetra-beta-mercaptopropionato de  
pentaeritrita  
10 1,5 partes de dibenzosuberona  
10,0 partes de ciclododecano, disuelto en 30 par-  
tes de cloruro de metileno  
50,0 partes de dimetil-difenil-polisiloxano (Ge-  
neral Electric Co., Silicona SF-1153).

15 EJEMPLO 101

Ingredientes

- 20,0 partes de polieteruretano diinsaturado [fa-  
bricado a partir de 324 partes de poli(te-  
tra-metilen-éter)-glicol (Quaker Oats Co.;  
20 N.º de OH, 37,1), 348 partes de toluendiiso-  
cianato, y 232 partes de acrilato de 2-hi-  
droxietilo]  
15,0 partes de tetraacrilato de pentaeritrita  
15,0 partes de trimetilolpropano-triacrilato  
25 15,0 partes de 1,6-hexanodiol-diacrilato  
15,0 partes de neopentilglicol-diacrilato  
10,0 partes de acrilato de 2-hidroxietilo  
10,0 partes de benzoin-isobutil-éter  
1,0 partes de ciclododecano, disuelto en 3,0  
30 partes de cloruro de metileno

2,0 partes de aceite Halocarbon 437 (Halocarbon Products Corp.).

EJEMPLO 102

Ingredientes

- 5 20,0 partes de poliuretano diinsaturado [fabricado a partir de 458 partes de adiprene L-100 (duPont) diisocianato y 53,4 partes de acrilato de 2-hidroxi-etilo]
- 10 15,0 partes de tetraacrilato de pentaeritrita  
15,0 partes de trimetilolpropano-triacrilato  
15,0 partes de 1,6-hexanodiol-diacrilato  
15,0 partes de neopentilglicol-diacrilato  
10,0 partes de acrilato de 2-hidroxi-etilo  
10,0 partes de benzoin-isobutil-éter
- 15 1,0 partes de ciclododecano, disuelto en 3,0 partes de cloruro de metileno  
3,0 partes de gamma-metacril-oxipropiltrimetoxisilano (Union Carbide Co., Silano A-174).

EJEMPLO 103

- 20 Ingredientes  
20,0 partes de poliéster-uretano diinsaturado [fabricado a partir de 323 partes de poliésterdialcohol (RC poliéster 5 101-35, fabricado por Hooker Chemical Co.; PM 3232),
- 25 34,8 partes de toluendiisocianato, y 23,2 partes de acrilato de 2-hidroxi-etilo]
- 15,0 partes de tetraacrilato de pentaeritrita  
15,0 partes de trimetilolpropano-triacrilato  
15,0 partes de 1,6-hexanodiol-diacrilato
- 30 15,0 partes de neopentilglicol-diacrilato

10,0 partes de acrilato de 2-hidroxietilo

10,0 partes de benzoin-isobutil-éster

1,0 partes de ciclododecano, disuelto en 3,0 partes de cloruro de metileno

5 4,0 partes de fluido de organosilicona no iónico (Union Carbide Co., Silicona L-522).

EJEMPLO 104

10 30,0 partes de éster acrílico (fabricado a partir de 1 mol de glicerina, 2 moles de ácido acrílico glacial, 0,5 moles de anhídrido maleico, y 0,02 moles de ácido p-toluensulfónico)

30,0 partes de trimetilolpropano-triacrilato

15,0 partes de tetraacrilato de pentaeritrita

15,0 partes de neopentilglicol-diacrilato

15 15,0 partes de 1,6-hexanodiol-diacrilato

10,0 partes de acrilato de 2-hidroxietilo

5,0 partes de aceite de soja epoxidado acrilado (Union Carbide Co., Actomer X-70)

10,0 partes de benzoin-isobutil-éster

20 1,0 partes de ciclododecano, disuelto en 3,0 partes de cloruro de metileno

3,0 partes de N-beta-aminoetil-gamma-aminopropil trimetoxi-silano (Union Carbide Co., Silano A-1120).

25 Los Ejemplos 105-114 ilustran revestimientos y películas que son curables por radiación y que tienen una resistencia de película satisfactoria, buena adhesión, resistencia satisfactoria a la abrasión y a los disolventes, y que pueden colarse también para reproducir con fidelidad

30 satisfactoria la superficie sobre la que se cuelan. Dichos

revestimientos incorporan, en las películas curables por radiación que se describen aquí, otros polímeros esencialmente lineales de peso molecular generalmente mayor que son solubles en la composición líquida curable por radiación.

5 Aquellos deben tener un peso molecular de al menos aproximadamente 4000 hasta el límite de solubilidad, y preferiblemente aproximadamente 10000 a 20000. Estos polímeros confieren masa y resistencia, y controlan la contracción en las películas compuestas curadas. Los polímeros añadidos están

10 prepolimerizados y generalmente no reaccionan durante el curado por radiación, aunque pueden incluir ventajosamente grupos reactivos, tales como insaturación etilénica, por ejemplo, como grupos terminales, los cuales se pueden copolimerizar durante el curado. Por inclusión de una cera o un

15 material semejante a una cera de compatibilidad limitada como se describe aquí, y que emigre a la superficie, se proporciona una barrera frente al oxígeno, que permite que las películas se curen en presencia de oxígeno, p. ej., en aire, y que proporciona películas con propiedades de despegado.

20 EJEMPLO 105

Se mezclan bien los siguientes ingredientes, expresándose todas las partes en peso.

11,4 partes de prepolímero insaturado poliéster-poliuretano, preparado a partir de 1 mol de

25 poliéster-trialcohol, 3 moles de 2,4-toluendiisocianato, y 3 moles de acrilato de 2-hidroxietilo, de acuerdo con el Ejemplo 1 anterior

17,35 partes de primetilolpropano-triacrilato

30 10,65 partes de neopentilglicol-diacrilato

2,4 partes de aceite de soja epoxidado acrilado  
(ACTOMER X-70, Union Carbide Corp.)

3,95 partes de acrilato de 2-hidroxietilo

0,45 partes de ciclododecano, disuelto en 2,3

5 partes de cloruro de metileno

50,0 partes de copolímero de metacrilato de meti-  
lo, con 40% de sólidos en una mezcla de to-  
lueno e isopropanol (ELVACITE 60,14, DuPont)

10 Después de mezclar bien, se eliminan los disol-  
ventes a la temperatura ambiente en la oscuridad, a presión  
reducida, y en presencia de virutas de cobre como inhibidor  
de polimerización. Después de ello, se añaden los siguientes  
ingredientes:

15 6,0 partes de benzoin-isobutil-éter (fotoinicia-  
dor)

2,15 partes de N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopro-  
pil-trimetoxi-silano (Silane A-1 120, Unión  
Carbide Corp.), (un material cérico de compa-  
tibilidad limitada).

20 La composición líquida resultante puede revestir-  
se como se ha descrito anteriormente en esta memoria. Dicha  
composición puede colarse también, p. ej. sobre una plan-  
tilla reflectante óptica en una superficie de acero, con o  
sin agente de despegado, curarse rápidamente con radiación  
25 y desprenderse para proporcionar una película auto-soportan-  
te que contiene en una de sus superficies una reproducción  
satisfactoria de la plantilla óptica.

#### EJEMPLOS 106-114

30 Los Ejemplos 106-114 siguientes ilustran otros  
polímeros adicionales que pueden emplearse en sustitución

de ELVACITE 6104 en el Ejemplo 105 para proporcionar por el mismo procedimiento, películas coladas y películas o revestimientos despleables, curables por radiación y satisfactorios.

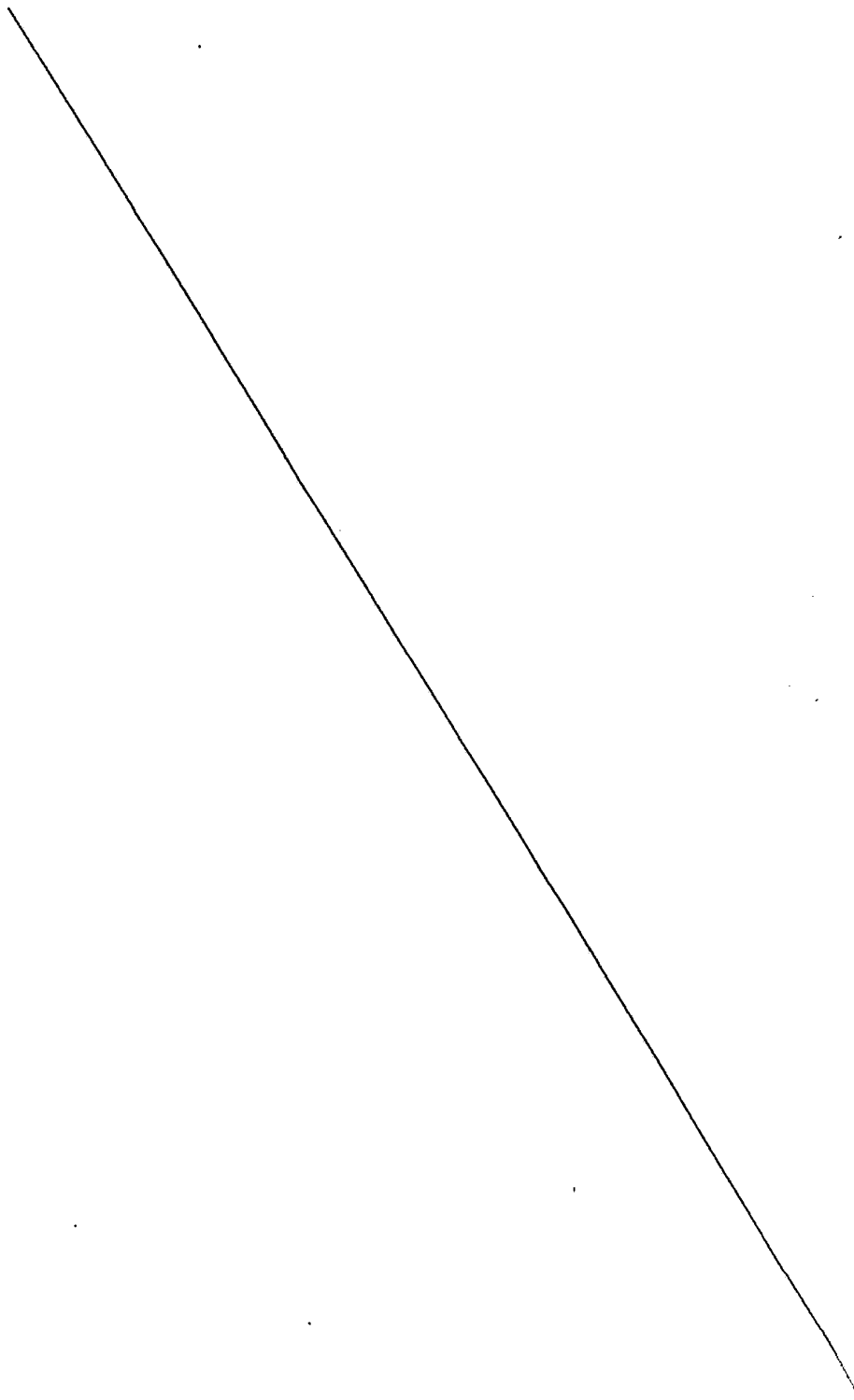


TABLA I

<u>Ejemplo Nº</u>	<u>Partes</u>	<u>Ingredientes</u>
106	17,0	G-CURE 869 S, General Mills Chemicals INC., un copolímero acrílico con función hidroxilo, 60% de sólidos en una mezcla de xileno y acetato de cellosolve.
107	10,0	Polímero PM (Phillips Petroleum Co., un polímero hidrocarburoado con grupo terminal mercaptano).
108	42,0	Bakelite T-24-g (Union Carbide Corp., un copolímero alcohol vinílico-acetato de vinilo, con 25% de sólidos en tolueno).
109	40,0	Bakelite Vinyl Butiral XYL5-4 (Union Carbide Corp., 25% de sólidos).
110	10,0	Resina Polyketone 250 (Union Carbide Corp., disuelta en 50 partes de tolueno).
111	17,0	Spencer-Kellogg DV-2230, una laca de poliuretano alifática, con 30% de sólidos en una mezcla de tetrahidrofurano e isopropanol.

TABLA I (Continuación)

<u>Ejemplo N°</u>	<u>Partes</u>	<u>Ingredientes</u>
112	10,0	Castomer P-0010 (Witco Chemical Co., un poliuretano insaturado disuelto en 50 partes de cloruro de metileno.
113	20,0	Acryloid AT-71 (Rohm & Haas Co., un poliacrilato con funcionalidad de carboxilo, con 50% de sólidos).
114	20,0	Acryloid AT-63 (Rohm & Haas Co., un poliacrilato con funcionalidad de hidroxilo, con 50% de sólidos en xileno).

En los prepolímeros de poliamida reactivos aquí descritos, la poliamida debe tener grupos terminales de amina primaria y al menos un grupo amino secundario en la cadena polímera. Se preparan, por ejemplo, a partir de ácidos dibásicos esencialmente saturados tales como ácidos grasos dimerizados y triaminas tales como dietilén-triamina, empléandose amina en exceso para proporcionar grupos terminales amino. Cada molécula de resina de poliamida reactiva se hace reaccionar, de acuerdo con esta invención, con al menos 3 moléculas de un ácido dibásico insaturado, terminándose la reacción cuando la molécula de ácido ha formado una unión amida y antes que se produzca una reticulación importante. Los ácidos dibásicos insaturados útiles son los ácidos maleico, fumárico, itacónico y 5-norborneno-2,3-dicarboxílico, o sus alcohol-ésteres inferiores o los anhídridos de aquéllos. Los grupos insaturados de estos ácidos se copolimerizan con monómeros vinílicos polimerizables por radiación para proporcionar películas curadas por radiación, pero no reaccionan con los grupos amino de la poliamina reactiva cuando se condensan con aquéllos. Estos prepolímeros son especialmente útiles como tintas y pueden diluirse con monómeros vinílicos con inclusión de acrilatos, estireno, éteres vinílicos, acetato de vinilo, y similares, los cuales pueden copolimerizarse por radiación con aquéllos.

#### REIVINDICACIONES

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:

30  
ME

1 1ª.- Método de preparar un revestimiento curable por radiación, que comprende formar un polímero líquido curable por radiación que incluye en el mismo una mezcla de materiales céreos.

5 2ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el que se coloca una capa de dibujo o decorada en contacto separable con un revestimiento formado de acuerdo con la reivindicación 1ª.

10 3ª.- Método según la reivindicación 1ª, que incluye además las etapas de curar la película por radiación y aplicar un material de transferencia que contiene un dibujo o decoración a la superficie de la película curada o aplicar la imagen especular de dicho dibujo o decoración a dicha superficie para impresión por transferencia.

15 4ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el que el polímero curable por radiación comprende una sustancia monómera o polímera mezclada con un polímero para que actúe como agente de reforzamiento y de control de la contracción.

20 5ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el que los materiales céreos incluidos en el polímero se seleccionan de la clase que incluye silanos, siliconas, siloxanos, polisiloxanos, hidrocarburos halogenados, ciclododecano, acrilatos grasos y ceras naturales y sintéticas.

25 6ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el que el polímero comprende el producto de reacción de un poliisocianato con un poliéter-alcohol o el producto de reacción de una poliamida que contiene amina con un ácido carbónico polibásico insaturado o un anhídrido o éster inferior de tal ácido.

1                   7ª.- Método según la reivindicación 6ª, en el que dicho polímero se suplementa por un monómero de éster acrílico copolimerizable por radiación con dicho prepolímero para proporcionar viscosidad al revestimiento.

5                   8ª.- Método según las reivindicaciones 6ª o 7ª, en el que se incluye un fotoiniciador para promover un curado rápido por exposición a radiación.

10                   9ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 6ª a 8ª, en el que dicho poliisocianato es tolueno diisocianato, dicho poliéter alcohol es poliéter trialcohol y la reacción del poliisocianato se lleva a cabo adicionalmente con un alcohol insaturado seleccionado de la clase que incluye alcohol alílico, 5-norborneno-2-metanol e hidroxiésteres inferiores de los ácidos acrílico o metacrílico; dicho ácido carboxílico polibásico o anhídrido o éster es un ácido dicarboxílico insaturado, anhídrido o éster seleccionado del grupo constituido por maleato de dimetilo, itaconato de dimetilo y anhídridos 5-norborneno-2,3-dicarboxílicos; cualquier monómero de éster acrílico contenido en el revestimiento se selecciona del grupo constituido por 15                   trimetilolpropano triacrilato, acrilato de hidroxietilo, neopentil glicol diacrilato, aceite de soja epoxidado acrilado, hexanodiol diacrilato, 1,4-butanodiol diacrilato, tetraacrilato de pentaeritrita, triacrilato de pentaeritrita, 20                   acrilato de butilo, acrilato de isodecilo, acrilato de octadecilo y mezclas de dos o más de ellos; y cualquier fotoiniciador contenido en el revestimiento se selecciona del grupo constituido por alcoholéteres inferiores de benzoína, acetofenona, benzofenona, cetona de Michler y mezclas de 25                   las mismas o con un coiniador que comprende una hidrox-

30

*mf*

1 alcoholamina terciaria.

10a.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6a a 9a precedentes, en el que un material céreo incluido en el polímero se selecciona de la clase que  
5 incluye silanos, siliconas, siloxanos, polisiloxanos, halo-  
-hidrocarburos, ciclododecano, acrilatos grasos y ceras naturales o sintéticas.

11a.- Método de preparar un revestimiento curable por radiación.

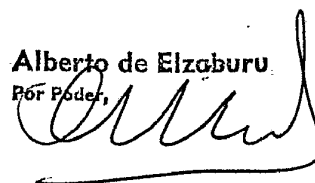
10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de sesenta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

15 Madrid, 01 JUN 1977

P.A.

Alberto de Elzoburu  
Por Poder,



20

25

30

MRS

