



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMER 447784	10 AI
	22	FECHA DE PRESENTACION 11 MAYO 1975	

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
19787/75	12 Mayo 1975	GRAN BRETAÑA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	Co 8G	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCESO PARA LA OBTENCION DE ADHESIVOS FOTOPOLIMERIZABLES HALOGENA- DOS		
71 SOLICITANTE (S)		
UCB, S.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
SAINT-GILLES-LEZ-BRUXELLES (Bélgica) 4 Chauseé de Charleroi		
72 INVENTOR (ES)		
Michel de POORTERE, Marc COLPAERT, Paul DUFOUR y August VRANCKEN		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
AGENTE: FCO JAVIER PLAZA		

La presente invención se refiere a adhesivos fotopolimerizables haloganados que contienen radicales de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico. Más particularmente, estos adhesivos fotopolimerizables son utilizables como adhesivos de laminación y como adhesivos de contacto o sensibles a la presión (piezo sensibles), que tienen la propiedad de secarse muy rápidamente a la temperatura corriente bajo los efectos de rayos visibles o ultravioletas, sin producir contaminación del medio ambiente.

Según la presente invención, se entiende por "laminado" el material obtenido contra-pegando por lo menos una película transparente a la luz visible o ultravioleta, preferentemente de material plástico, con, por lo menos, una película de otro material cualquiera que puede ser transparente u opaco, y que puede ser de material plástico, metal, papel, tela, etc. Por "adhesivo de laminación", se entiende la composición adhesiva utilizada para la fabricación de este "laminado". Por "adhesivo de contacto o sensible a la presión", se entiende una película depositada sobre un substrato cualquiera, cuyo aglutinante es permanente y que es capaz de adherirse fuertemente a otro substrato bajo ligera presión. Para una definición más detallada, véase la obra de R. Houwink y G. Salomón, "Adherencia y Adhesivos", Elsevier, Amsterdam, 1967, volumen 2, capítulo 17.

Existen, ya, adhesivos de laminado sin solvente, de dos o varios constituyentes reactivos, que se hacen reaccionar in situ con formación de un polímero

ro adhesivo reticulado. Ejemplos de este tipo de adhesivo son un poliéster o polieter, hidroxilado, que se hacen reaccionar con un diisocianato o poliisocianato, una resina epoxídica que se hace reaccionar con -

5.- compuestos que contienen, por lo menos, dos átomos de hidrógeno activo, etc. Pero estas composiciones de adhesivos de laminado presentan el inconveniente de precisar de una instalación complicada que asegure que -

10.- los dos o varios constituyentes se mezclen en las proporciones deseadas justamente en el momento del empleo de manera que se evite una gelificación prematura. Además, el endurecimiento de este tipo de adhesivos, por -

15.- reacción química entre sus diversos constituyentes, es relativamente lento (de algunos minutos a algunas horas) y raramente completo en ese período de tiempo. Por ello, puede suceder que los grupos reactivos que todavía no han reaccionado entre sí, reaccionen en el curso del tiempo, provocando un exceso de reticulación que -

20.- hace que la capa adhesiva se haga frágil, con disminución de la adherencia, lo que constituye un fenómeno indeseable. Finalmente, una dosis correcta de los diversos constituyentes del adhesivo es necesario para -

25.- obtener el rendimiento o comportamiento mecánico óptimo, imponiendo esto un grado de precisión de mezcla muy estricto, que no siempre es fácil de lograr. Por -

30.- ello, se han dirigido las miradas hacia otra categoría de adhesivos de laminado, llamados "monocomponente.", - que son capaces de secarse muy rápidamente bajo los efectos de los rayos ultravioleta y que son mezclas de poliacrilatos de polioles y de un fotoiniciador aromá-

5.- tico clorado de peso molecular inferior (véase U.S.P. 3.551.311). Estos adhesivos presentan el inconveniente de proporcionar películas rígidas y quebradizas a causa de la elevada funcionabilidad de las moléculas insaturadas que ellos contienen. Además, subsiste, también aquí, una cantidad importante de insaturación acrílica todavía no polimerizada, capaz de ocasionar un envejecimiento rápido y una pérdida prematura de las propiedades adhesivas. Esto explica que estos adhesivos no hayan recibido, aún, aplicación práctica hasta la fecha.

10.-

15.- Por su parte, los adhesivos de contacto o sensibles a la presión se presentan, hasta la fecha, en forma (a) de soluciones en solventes orgánicos, (b) de dispersión acuosas o (c) de composiciones adhesivas sin solventes aplicables a alta temperatura. En el caso (a), la evaporación del solvente ocasiona la contaminación del ambiente, a menos que se utilicen hornos de pos combustión, muy caros. En el caso (b), la eliminación del agua exige un gasto considerable de energía a causa del calor latente de vaporización elevada del agua. En el caso (c), las composiciones adhesivas, para poder ser aplicadas a la temperatura normal, deben presentar un peso molecular suficientemente bajo con el fin de conferir una viscosidad lo bastante baja que permita su aplicación conveniente. Ahora bien, la resistencia a la deformación plástica de los adhesivos bajo cargas mecánicas está ligada al peso molecular de éstos (véase D.H. Kaoble, "Physical Chemistry and Adhesion", Wiley-Interscience, Nueva York, 1971, página -

20.-

25.-

30.-

392 y siguientes). Por ello, para obtener una buena resistencia a la deformación plástica del adhesivo, hay que conferir a éste un peso molecular lo bastante elevado, en este caso, el adhesivo presenta una viscosidad tal que no es posible aplicarlo a la temperatura normal. Es preciso, por tanto, para reducir su viscosidad, calentarlo a temperatura elevada, lo que acarrea riesgos de oxidación y de descomposición.

5.-

10.-

15.-

20.-

25.-

30.-

En la patente británica Nº 886.003, se describe, todavía, otra categoría de adhesivos de laminado o de contacto que pueden secarse bajo la influencia de la luz ultravioleta. Contienen (a) goma natural o sintética o un éter o éster poliacrílico o polimetacrílico de peso molecular inferior (b) un iniciador o sensibilizador y (c) una cantidad importante de solvente. Con ocasión del pegado con este adhesivo, se comienza por eliminar el solvente a la temperatura ambiente y solo después de esta operación, el adhesivo recibe irradiación de luz ultravioleta en una atmósfera inerte. No se trata, pues, para hablar apropiadamente, de un adhesivo "sin solvente", puesto que es necesario utilizarlo en forma de solución en un solvente volátil. Por lo tanto, también se encuentran, aquí, problemas de contaminación. Además, las velocidades de secado del adhesivo son muy débiles.

Se han realizado diferentes tentativas para sustituir el solvente orgánico por una sustancia no volátil que se incorpore por polimerización en la molécula del polímero adhesivo con ocasión del secado mediante radiación ultravioleta. R. Dowbenko y colaboradores

- en "Chemical Technology", 1974, 539-543, describen unas composiciones en las que el solvente volátil está sustituido por un monómero acrílico o vínílico polimerizable. Estas composiciones, sin embargo, son -
- 5.- muy poco reactivas, a pesar de realizar un secado en ausencia del aire. Por propia boca de los autores, - la resistencia al envejecimiento es, igualmente, muy deficiente, pues las propiedades adhesivas disminuyen rápidamente con el paso del tiempo.
- 10.- El objetivo de la presente invención es, - pues, descubrir composiciones fotopolimerizables utilizables como adhesivos de laminado o como adhesivos de contacto, que posean excelentes propiedades adhesivas al mismo tiempo que todas las ventajas de los
- 15.- adhesivos fotopolimerizables conocidos en lo que respecta a la estabilidad en el almacenamiento, la no - contaminación, la adhesividad inmediata, que presenten una reactividad muy elevada, incluso en presencia del aire, así como una gran resistencia al envejecimiento.
- 20.- Este objetivo se alcanza plenamente con - los adhesivos fotopolimerizables halogenados de conformidad con la invención, caracterizados por el hecho de que contienen:
- 25.- a) del 20 al 70% en peso de, por lo menos, un polímero halogenado que presenta las características siguientes: (1) la cadena se interrumpe por, cuando menos, un átomo de oxígeno o de nitrógeno; (2) contiene - del 4 al 70% por peso de átomos de halógeno fijados
- 30.- sobre átomos de carbono que tienen la configuración

- electronica sp^2 ; (3) posee un peso molecular medio en un número comprendido entre, aproximadamente 700 y, aproximadamente, 10.000; (4) presenta una temperatura de transición vítrea (T_g) comprendida entre, aproximadamente, $-80^\circ C$ y $20^\circ C$;
- 5.- b) del 5 al 30% por peso de, por lo menos, un compuesto orgánico monómero que contiene, por lo menos, dos radicales de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico y que contiene de 0 a, aproximadamente, -
- 10.- 65% por peso de átomos de halógeno fijados sobre átomos de carbono que tienen la configuración electrónica sp^2 ;
- 15.- c) del 20 al 70% por peso de, por lo menos, un compuesto orgánico monómero que contiene un radical de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico y que contiene del 0 al 65% por peso de átomos de halógeno fijados sobre átomos de carbono que tienen la configuración electrónica sp^2 ;
- 20.- d) de, aproximadamente, 1 a, aproximadamente, 25% por peso de un sistema fotoiniciador que comprende:
- 1) del 0,5 al 100% por peso de, por lo menos, una cetona aromática;
- 2) de 0 al 99% por peso de, por lo menos, una amina terciaria, de la que por lo menos un átomo de carbono en alfa con relación al átomo de nitrógeno, lleva, por lo menos, un átomo de hidrógeno;
- 25.- 3) de 0 al 90% por peso de una di- α aromática o no aromática, representando la suma de (1) + (2) + (3) el 100 por cien por peso del sistema fotoiniciador;
- 30.-

en su caso, el contenido total en átomos de halógeno fijados sobre átomos de carbono que tienen la configuración electrónica sp^2 , representando alrededor de 3 a alrededor del 50% por peso del adhesivo fotopolimerizable halogenado total.

5.-

Por "átomos de carbono que tienen la configuración electrónica sp^2 ", se entiende los átomos de carbono que presentan una configuración espacial trigonal plana y que, por tanto, forman parte de un doble en lace $\text{>C} = \text{C} \text{<}$, olefínico o aromático. Los

10.-

átomos de halógeno que son portados por estos átomos de carbono se denominan, aquí, "átomos de halógeno - activos". Sin embargo, no hay ningún inconveniente en que un compuesto contenga, a la vez, átomos de halógeno

15.-

no activos y átomos de halógeno portados por átomos de carbono de configuración electrónica sp^3 , siempre que se cumplan las condiciones anteriormente indicadas en cuanto a contenido respectivo en átomos de halógeno activos del polímero (a) y de la composición total.

20.-

Por "temperatura de transición vítrea", se entiende la temperatura a partir de la cual un polímero quebradizo y duro se transforma en un polímero gomoso o viscoso en el que los movimientos de partes de la cadena polímero están relativamente poco entorpecidos por las interacciones entre cadenas (véase P.J. - Flory, Principios de la Química de los Polímeros, Cornell University Press, Ithaca 1969, pág. 56). La temperatura que caracteriza al polímero se determina en la

25.-

30.-

presente invención por el procedimiento de análisis -

- térmico diferencial que se describe especialmente por H. Burrell, Off, Dig.34, (1962), 131-161. Este procedimiento se adapta bien a los polímeros que tienen una Tg inferior a la temperatura ambiente. En lo que respecta a los polímeros cuya Tg es superior o aproximadamente igual a la temperatura ambiente, el análisis termomecánico descrito por W. de Marteau, Química de las Pinturas. 35, (1972), 245-249, se adapta igualmente, pero tiene tendencia a proporcionar resultados sistemáticamente más deficientes que los que se obtienen mediante análisis térmicos diferencial.
- 5.-
10.-

Polímero halogenado (a)

- Ejemplos de polímeros halogenados (a) de la presente invención se citan especialmente en los capítulos 7 y 8 de la obra "The Chemistry and Uses of Fire Retardants", de J. W. Lyons, edición Wiley-Interscience, Nueva York, 1970. Sin embargo, entre estas sustancias, sólo pueden convenir a los fines de la presente invención, las que son productos de policondensación o de poliadición cuya cadena polimera está interrumpida por, cuando menos, un átomo de oxígeno o de nitrógeno, que contienen del 4 al 70% por peso de átomos de halógeno activos, que poseen un peso molecular de, aproximadamente, 700 a, aproximadamente, 10.000 y que presentan una temperatura de transición vítrea (Tg) cuyo límite superior es, aproximadamente, de 20°C y cuyo límite inferior es de aproximadamente -80°C.
- 15.-
20.-
25.-

- El conjunto de polímeros cuya cadena está interrumpida por átomos de oxígeno o de nitrógeno comprende los polímeros que se obtienen por reacciones de con-
- 30.-

densación y de adición por vías no radicales. La mayor parte de las materias primas utilizadas para sinterizar estos polímeros existen en el comercio y tienen un coste módico. Por esta razón, los polímeros que se derivan de ellas reciben preferencia para su utilización en las composiciones de acuerdo con la invención.

5.- Según se ha indicado anteriormente, el contenido de átomos de halógeno activos del polímero halogenado (a) es del 4 al 70% por peso. Como la actividad de fotopolimerización de la composición fotopolimerizable de acuerdo con la invención aumenta con el contenido de halógeno en el polímero halogenado (a), es, pues, interesante utilizar polímeros halogenados (a) cuyo contenido de halógeno se sitúe en la parte superior del intervalo antes mencionado.

10.- El peso molecular del polímero halogenado (a) está comprendido entre 700 y 10.000. Por debajo de un peso molecular de 700, la reactividad de la composición que contiene el polímero (a) es insuficiente. Por otra parte, cuando el polímero halogenado (a) tiene un peso molecular superior a 10.000, las propiedades reológicas son tales que su aplicación sobre un substrato se hace difícil. Dado que el peso molecular relativamente elevado de los polímeros halogenados (a), presentan la ventaja, con relación a los compuestos halogenados no polímeros, de tener una tensión de vapor muy pequeña y de no provocar problemas de intoxicación y de contaminación.

15.- Con respecto a la temperatura de transición vítrea del polímero halogenado (a) que va de, aproximadamente, -80°C hasta, aproximadamente, 20°C, se ha com-

20.-
25.-
30.-

probado que cuando es superior a 20°C, la elasticidad de la composición total, tal y como se ha obtenido después del secado por luz visible o ultravioleta disminuye fuertemente, al punto de que la película - se hace rígida y quebradiza.

5.-

Entre los polímeros halogenados (a) utilizables según la invención, se citarán los éteres de polihalofenileno, tal y como se describen en la patente francesa Nº 1.384.255 y en la D.O.S. Nº 2.021.830; -

10.-

las resinas obtenidas por condensación del producto - de reacción del pentaclorofenol, de la acetona y del ácido clorhídrico con la epiclorhidrina según la solicitud japonesa Nº 68. 26.311, los productos resultantes de la bromación de los productos de poliadi-

15.-

ción del toluileno-diisocianato sobre un diol halogenado o no, obteniéndose, así, un poliuretano bromado, los policarbonatos obtenidos haciendo reaccionar el - pentaclorofenol, el bisfenol A y el fosgeno, describiéndose esta reacción en la patente belga Nº 699.028.

20.-

Sin embargo, por diversas razones, como son la actividad aceleradora de fotopolimerización, la comodidad de utilización, la facilidad de aprovisionamiento y el - coste de las materias primas, se da preferencia, de - acuerdo con la invención, a los políesteres halogenados que se obtienen por policondensación de, por lo -

25.-

menos, un ácido monocarboxílico y/o policarboxílico - (o de derivados funcionales de éstos, como el anhídrido, el cloruro de ácido, el éster, etc.), con, por lo menos, un alcohol monopolihidroxiado y/o polihidroxi-

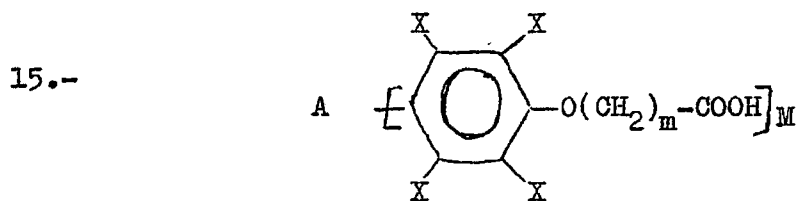
30.-

lado; en su caso, el compuesto ácido, el compuesto al-

5.- cohólico o, eventualmente, estos dos componentes a la vez, contendrán átomos de halógeno activos, de tal manera que el polímero halogenado (a) así obtenido presente el contenido requerido en átomos de halógeno activos del 4 al 70% por peso. Por halógeno, se entiende el flúor, el cloro, el bromo y el yodo; sin embargo, por razones económicas y de facilidad de aprovisionamiento, se prefiere utilizar ácidos y/o alcoholes que contienen cloro o bromo activo.

10.- Como ácidos que contienen átomos de halógeno activos, se pueden utilizar, según la presente invención, los compuestos siguientes:

(1) ácidos de la fórmula general:



en la que:

20.- X es H o halógeno, siendo por lo menos una de las X, halógeno,

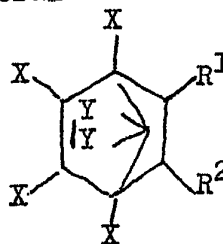
A es igual a X o bien representa un simple enlace o un grupo alquileno conteniendo de 1 a 5 átomos de carbono cuando $M = 2$,

M es 1 ó 2 y

25.- m es 1 a 3

30.- Ejemplos de estos ácidos son: ácido 2,4,6-triclorofenoxi-ácetico, ácido 4-(pentabromofenoxi)-butírico, 4,4'-[2,3,5,6,2',3',5'; 6'-octacloro u octabromo-1 1'-(3-carboxipropoxi)]-bifenilo, 2,2-bis-[3,5-dicloro-2-(2-carboxietoxi)-fenil]-propano, etc.

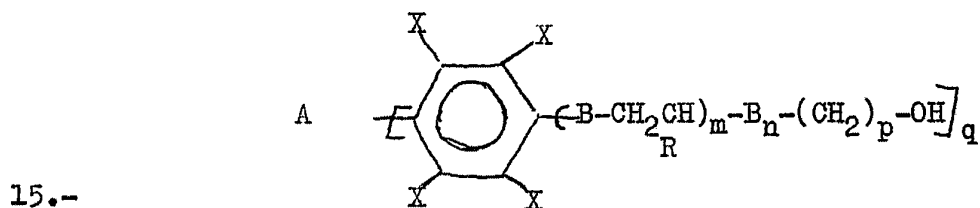
(2) ácidos de la fórmula general:



- 5.- en la que: X es halógeno
 Y es H o halógeno,
 R^1 es $(R^3)_n\text{COOH}$ con $n = 0$ a 8 ,
 R^3 es $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$,
 R^2 es R^1 , H o $-\text{CH}_3$
- 10.- Ejemplos de éstos son: ácido 1,4,5,6,7,7-hexacloro-biciclo[2,2,1]-5-heptano-2,3-dicarboxílico - (o ácido Het de Hooker Chemical Co), ácido 1,4,5,6,7,7-hexacloro-biciclo[2,3,1]-5-heptano-2-carboxílico, ácido 1,4,5,6,7,7-hexacloro-biciclo[2,2,1]-5-heptano-2-acético, ácido 1,4,5,6,7,7-hexacloro-biciclo[2,2,1]-5-heptano-2-pelargónico, ácido 1,4,5,6,7,7-hexacloro-biciclo[2,2,1]-5-heptano-2-acrílico, ácido 1,4,5,6-tetracloro-biciclo[2,2,1]-5-heptano-2,3-dicarboxílico, - ácido 1,4,5,6,7,7-hexabromo-biciclo[2,2,1]-5-heptano-2,3-dicarboxílico, ácido 1,4,5,6,7,7-hexaclorobiciclo[2,2,1]-5-heptano-3-metil-2-carboxílico, etc.
- 15.- (3) los ácidos o anhídridos siguientes:
 ácido 3,5-dibromo-salicílico, ácido tetracloroftálico (Tetrathal de Monsanto), ácido tetra-bromo-fátlico -
- 20.- (Firemaster PH4 de Michigan), anhídrido 2,3-dicarboxi-5,8-endometileno-5-,6,7,8,9,9-hexacloro-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidro-naftaleno (Chloran de Uop Chemical), anhídrido dicloro-maléico, etc.
- 25.- Como alcoholes que contienen átomos de halógeno activos, se pueden utilizar, según la presente in-
- 30.-

vención, los compuestos siguientes:

- (1) los productos de adición de 1 a 10 moles de óxido de etileno o de óxido de propileno sobre ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos que contienen átomos de halógeno activo como los que acaban de mencionarse anteriormente a título de ejemplos. Se citarán, especialmente, los productos de adición de óxido de etileno o de óxido de propileno sobre ácidos de cicloadición Diels-Alder del hexaclorociclopentadieno, tal y como se describen en la patente americana Nº 3.278.580.
- (2) alcoholes halógenados de la fórmula general:

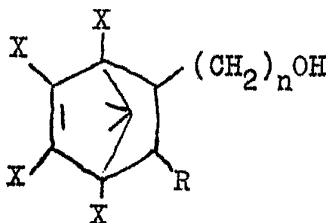


en la que:

- X = H, Cl, Br, siendo una de las X un átomo de halógeno, por lo menos,
- A = X o $\left[\text{B}-\text{CH}_2-\underset{\text{R}^1}{\text{CH}} \right]_m \text{---} \text{B}_n \text{---} (\text{CH}_2)_p \text{---} \text{OH}$ cuando q = 1, -
- 20.- mientras que cuando q = 2, representa un grupo alquileo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono o un simple enlace.
- B = O o NH,
- m = 0 a 10,
- 25.- $\text{R}^1 = \text{H}, \text{OH}$ o CH_3 ,
- n = 0 cuando m ≠ 0 y 1 cuando m = 0,
- p = 0 a 5, con, como restricción que cuando m = 0, p es igual o superior a 2 y que cuando p = 0, m es igual o superior a 1,
- 30.- q = 1 ó 2.

Ejemplos son los siguientes:

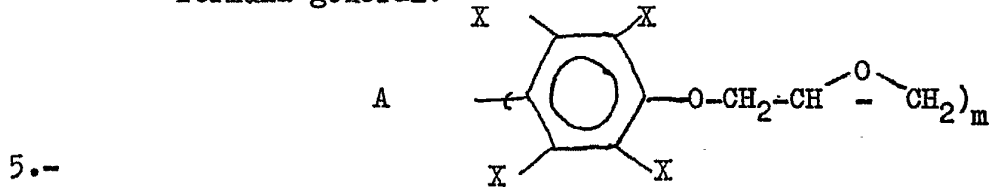
- 2-(4-clorofenoxi)-etanol-1,
4-(2,4,6-tricolofenoxi)-butanol-1,
3-(pentaclorofenoxi)-propanol-1,
5.- 2-[2-(2-(2,4,6-tribromofenoxi)etoxi)etoxi]-etanol,
3-(pentaclorofenoxi)-propano diol-1,2,
4,4'-[2,3,5,6,2',3',5',6'-octacloro-1,1'-di-(2-(2-hidroxi-
etoxi)-etoxi)]-bifenilo o Decadiol O2A de
Caffero,
10.- 4,4'-[2,3,5,5,2',3',5',6'-octacloro-1,1'-di-(2-hidro-
xi-etilamino)]-bifenilo o Decadiol 111 de Caffaro,
2,2-bis-[3,5-dicloro-4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]-propano,
1,4-bis-(2-hidroxi-propoxi)-2,3,5,6-tetraclorobenceno,
etc.;
15.- (3) el 1,2,3,5-tetraclorobenceno-4,6-dimetanol;
(4) alcoholes de la fórmula general:



- 20.- en la que: X = Cl, Br,
Y = H, Cl, Br,
R = H, CH₃, (CH₂)_nOH,
n = 1 a 4.

- 25.- Ejemplos son los siguientes:
1,4,5,6,7,7-hexacloro-2,3-bis-(hidroximetil)-biciclo-
[2,2,1]-5-heptano o Diol Het comercializado por -
Hooker Chemical Co.
2-(3-hidroxi-butyl)-1,4,5,6,7,7-hexacloro-biciclo-[2,2,1]
30.- -5-heptano, etc.

(5) alcoholes en forma de compuestos epoxidicos de -
fórmula general:



donde: X = H, halógeno, debiendo ser por lo menos una
de las X, un átomo de halógeno,

m = 1 ó 2, en el caso de que m sea igual a 1,

10.- siendo A, entonces, X, en el caso de que -
m sea igual a 2, siendo A, entonces, un sim
ple enlace o un grupo alkilénico conteniendo
de 1 a 5 átomos de carbono.

Pueden citarse, por ejemplo:

- 15.-
- el éter bis-glicidílico de 2,2-bis(3,5-dicloro-4-hidroxi-fenil)-propano,
 - el éter bis-glicidílico de 4,4'-(2,3,5,6,2',3'5', 6'-octacloro-1,1'-dihidroxi)-bifenilo,
 - los éteres glicidílicos del pentacloro- y del penta-
- 20.- bromofenol.

Cuando el compuesto ácido del polímero halogenado (a) no contiene átomo halógeno activo, ese -
compuesto ácido puede ser:

- 25.-
- (1) un ácido monocarboxílico, como es el ácido acético, el ácido monocloracético, el ácido dicloracético, -
el ácido tricloracético, el ácido propiónico, el -
ácido butírico, el ácido vinil-acético, el ácido -
acrílico, el ácido metacrílico, el ácido benzóico,
el ácido fenoxiacético, etc.;

- 30.-
- (2) un ácido dicarboxílico, como el ácido glutárico, el

- ácido succínico, el ácido adípico, el ácido sebá-
cico, el ácido maléico, el ácido fumárico, el -
ácido citracónico, el ácido itacónico, el ácido
mucoclórico, el ácido ftálico, el ácido isoftáli-
co, el ácido tereftálico, el ácido tetrahidroftá-
lico, etc.;
- 5.- (3) un ácido tricarboxílico, como el ácido trimelíti-
co, etc.;
- (4) un ácido tetracarboxílico, como el ácido pirome-
lítico, etc.;
- 10.- entendiéndose de que, en lugar de ácidos libres, se
pueden utilizar, también, sus derivados funcionales,
tales como los anhídridos, cloruros de ácidos, ésteres,
etc. En caso que los ácidos se presenten bajo la for-
ma de cloruro de ácido, no es obligatorio utilizar -
los fenoles bajo su forma oxietilada u oxipropilada.
En efecto, es posible hacer reaccionar un bisfenol -
halogenado con un dicloruro de ácido en presencia de
una amina terciaria de acuerdo con la forma operato-
ria descrita en la patente belga Nº 708.369.
- 15.-
- 20.- Cuando el componente alcohólico del políme-
ro halogenado (a) no contiene átomo halógeno activo,
este componente puede ser:
- (1) un alcohol monohídrico como el metanol, el eta-
nol, el n-propanol, el isopropanol, el n-butanol,
el isobutanol, el 2-etilhexanol, el alcohol bencí-
lico, el alcohol alílico, el éter dialílico del -
trimetilolpropano, etc.;
- 25.-
- (2) un alcohol dihídrico, como el etileno glicol, el
propileno glicol, el 1,4-butano diol, el 1,6-hexa-
30.-

no diol, el neopentil glicol, el bisfenol A hidrogenado, el triciclododecano-dimetanol (vendido bajo el nombre de TCD-Alcohol DM por la firma FARWERKE HOECHST), etc.;

- 5.- (3) un alcohol trihídrico como el glicerol, el trimetiloletano, el trimetilolpropano, etc.;
- (4) un alcohol tetrahídrico, como el pentaeritritol, etc.
- (5) un alcohol pentahídrico, hexahídrico y de valencia - aún superior como el dipentaeritritol, el sorbitol, etc. ;
- 10.- (6) un éter-alcohol, como por ejemplo, los productos de adición del óxido de etileno y del óxido de propileno sobre los alcoholes cuyos ejemplos se dan más arriba, igual que sobre fenoles, tales como en fenol, el p, - p' -bis-2,2'-isopropiladeno-difenol, etc.;
- 15.- (7) ciertos alcoholes pueden utilizarse en forma de compuestos epoxídicos, como, por ejemplo, el óxido de etileno, el óxido de propileno, el epiclor-hidrina, el éter-bis-glicílico del 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, etc.;
- 20.- Sin embargo, al mismo tiempo, para la preparación del polímero (a), un ácido con átomos de halógeno activos y un ácido desprovisto de átomos de halógeno activos, igual que un alcohol con átomos de halógeno activos y un alcohol desprovisto de átomos de halógeno activos, a condición, sin embargo, de que el polímero (a) así obtenido satisfaga las exigencias antes impuestas, es decir, tener una cadena polimérica interrumpida por, cuando menos, un átomo de oxígeno o de nitrógeno, contener del 4 al 70 por ciento de
- 25.-
- 30.-

peso de átomos de halógeno activos, poseer un peso molecular de aproximadamente 700 a, aproximadamente, 10.000 y una temperatura de transición vítrea comprendida entre, aproximadamente, -80° y, aproximadamente 20°C .

5.-

Los polimeros alógenados (a) de conformidad con la invención pueden clasificarse en las tres categorías siguientes:

- 1) conteniendo una insaturación que asegure una polimerización rápida,
- 2) conteniendo una insaturación que asegure una polimerización moderada,
- 3) conteniendo ninguna insaturación polimerizable.

10.-

En la primera categoría, la insaturación es la aportada por ésteres acrílicos o acrilamidas. En este caso, la polimerización se desarrolla a gran velocidad y la reactividad fotoquímica es muy elevada. A veces, se obtiene un adhesivo de propiedades aceptables pero, en caso de irradiación excesiva, la adherencia disminuye y puede hacerse nula al cabo de algunos días.

15.-

20.-

En la segunda categoría, la insaturación es la aportada por compuestos que contienen radicales metacrílicos, metacrilamidas, maléicos, fumarícos y alílicos. Aunque menos sensibles a una sobredosis de irradiación ultravioleta, la pérdida de adherencia es, sin embargo, todavía marcada. Además, se comprueba una marcada disminución de la reactividad fotoquímica.

25.-

En la tercera categoría, no hay insaturación polimerizable y se ha hecho el sorprendente descubri-

30.-

- miento de que los polímeros halógenados (a) de esta categoría asocian una gran reactividad fotoquímica a la producción de adhesivos de laminado o de contacto que poseen propiedades adhesivas elevadas, capaces de conservar sus propiedades a pesar de una sobredosis -
- 5.- provisional de rayos ultravioletas y el envejecimiento en el curso del almacenamiento. Son, pues, los polímeros halógenados (a) de la tercera categoría los que, de conformidad con la presente invención, reciben preferencia, haciéndose observar que los polímeros halogenados (a) de la primera y de la segunda categoría presenta, igualmente, interés a condición de evitar toda irradiación excesiva. De acuerdo con otro aspecto, los polímeros halogenados (a) saturados ofrecen la ventaja de partir de materias primas menos costosas y de fabricación más económicamente a escala industrial que los polímeros halogenados (a) que aparentemente contienen insaturación polimerizable, pudiendo éstos, especialmente, gelificarse a causa de -
- 10.- una polimerización prematura. Se observará que los polímeros halogenados (a) de la tercera categoría contienen siempre insaturación aromática, alicíclica u olefínica sustituida por átomos de halógeno, pero esta insaturación no es polimerizable por vía radical y no presenta, por tanto, los inconvenientes de los compuestos que contienen insaturación polimerizable o copolimerizable.
- 15.-
- 20.-
- 25.-

Preparación del polímero halogenado (a)

- Para la forma de preparación de éteres de polihalofenilo, véase la patente francesa Nº 1.384.255,
- 30.-

anteriormente mencionada.

Para la condensación del pentaclorofenol - con la acetona, el ácido clorhídrico y la apiclorhidrina, véase la patente japonesa Nº 68 26.311, ya -
5.- mencionada.

La preparación de los poliuretanos halogenados se describe en Kirk-Othmer, Encyclopedia of - Chemical Technology, 2ª edición, Vol, 21, página 56 a 106.

10.- La preparación del polímero halogenado (a) que se presenta en forma de un poliéster se efectúa tal y como se describe en Kirk-Othmer, loc. cit., Vol. 16, pags. 159 y 189.

15.- Cuando el polímero halogenado (a) es un poliéster preparado a partir de anhídridos de ácidos halogenados y de compuestos epoxídicos en presencia de - una amina terciaria como catalizador, el procedimiento de preparación aplicado puede ser el dado por R.F. FISCHER en el Jour. of Polymer Science, 64 (1960), pags. 155-172.
20.-

Sin embargo, para preparar los poliésteres - halogenados, que son los polímeros halogenados (a) preferidos de la presente invención, se puede operar, especialmente, de la manera siguiente:

25.- En un aparato de policondensación corriente, provisto de agitador, de una entrada de gas inerte - (nitrógeno, por ejemplo), de termómetro, de dispositivo de destilación azeotrópica (por ejemplo, DEAN-STARK), se introducen de antemano los ácidos y los alcoholes -
30.- que deben poliesterificarse y, provisionalmente, un ca

5.- talizador, Según que se opere la poliesterificación en masa o en presencia de un solvente, por una parte según que se utilice el componente ácido en forma de ácido caroxílico libre, de éster alcoholado, de cloruro de ácido o de un anhídrido, o alcohol en forma de un compuesto epoxídico, por otra parte, las condiciones operatorias varían.

10.- Así, cuando se utiliza el ácido en la forma libre o en la forma de anhídrido, se opera la poliesterificación a una temperatura que puede variar de - los 60 a los 250°C, al principio de la reacción, bajo la presión atmosférica y hacia el final de la reacción, bajo presión reducida, durante un período de tiempo - que puede variar de 0,5 a 100 horas; si se ha operado esta poliesterificación en masa, se vierte el producto -
15.- resinoso caliente así obtenido, en barriles, o bien - se mezcla directamente en caliente con los otros componentes (b), (c) y/o (d) de la composición fotopolimerizable de acuerdo con la invención. Si esta polimerización ha sido realizada en presencia de un solvente azeotrópico, como es el benceno o el tolueno, en ausencia o en presencia de un catalizador de esterificación (ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfónico), se debe -
20.- eliminar, al final de la reacción, el solvente, el catalizador y los reactivos no consumidos por destilación
25.- bajo presión reducida, mediante lavado o neutralización.

30.- En caso de que se destile el ácido y/o el alcohol en forma de un éster monómero, se puede, igualmente, operar en masa de la forma antes indicada o bien - ante un catalizador y, provisionalmente, ante un solven

- te, pudiendo ser este último un solvente orgánico -
inerte, como es el benceno, o uno de los reactivos
excedentes, por ejemplo, el alcohol a poliesterifi-
car. Ejemplos de catalizadores son el carbonato pota-
sico y los titanatos alkilicos, por ejemplo: los TI-
ZOR de E.I. del PONT de NEMOURS ET CIE. Las condi-
ciones operatorias (temperatura, presión, duración)
son, sensiblemente, las mismas que para la polieste-
rificación con el ácido en forma de ácido libre o de
anhídrido.
- 5.-
- 10.-
- 15.-
- 20.-
- 25.-
- 30.-
- Para la poliesterificación partiendo de un
cloruro de ácido, la reacción de polimerización puede
realizarse en una sola fase ante un solvente orgánico
inerte y de una amina terciaria (trietilamina, piridi-
na, etc.) o, entonces, en dos fases aplicando las tec-
nicas de por sí conocidas de la poliesterificación in-
terfacial. Se opera, por lo general, a una temperatura
igual o inferior a la normal, bajo la presión normal
y durante un período de tiempo que puede extenderse -
desde la duración de la adición de los reactivos a -
algunas horas. Después, por filtración, se separa el
clorhidrato de amina terciaria formado, se elimina el
solvente mediante destilación y se recupera el poliés-
ter obtenido de forma de residuo de esta destilación.
- Cuando el alcohol se utiliza en forma de un
compuesto epoxídico, se puede operar en presencia o -
en ausencia de un solvente y en presencia de una ami-
na terciaria como catalizador (trietilamina, piridina,
etc.) se calienta la mezcla de poliesterificación a
una temperatura de 60 a 250°C, a presión normal o a -

presión superior a la normal en caso de que el compuesto epoxidico sea gaseoso a la temperatura de la reacción; en este último caso, el reactivo utilizado es un autoclave. La duración puede variar de 0,5 a -
5.- 100 horas, según la naturaleza de los reactivos utilizados.

El polímero halogenado (a) es un constituyente esencial de la composición de conformidad con la invención. En efecto, se ha descubierto, sorprendentemente, que éste no sólo mejora considerablemente la reactividad de los compuestos acrílicos (b) y (c) de la composición para con los rayos de luz visible o ultravioleta, sino que confiere a la película de -
10.- adhesivo propiedades tales que la utilización de un polímero vinílico, de un caucho natural, de un elastomero estireno-butadieno o acrílico, que, hasta ahora, eran utilizados en composiciones de adhesivos, ya no es necesaria. Además la resistencia a la sobredosis de rayos ultravioletas es tal que se puede, dado
15.- el caso, imprimir un motivo con una tinta capaz de secarse por los efectos de los rayos ultravioletas sobre la película transparente del laminado, sin modificar las propiedades del adhesivo de laminado.
20.-

Finalmente, la resistencia al envejecimiento de los adhesivos de laminado o de los adhesivos de contacto es excelente, probablemente porque la elevada reactividad que es conferida por el polímero (a) es -
25.- tal que la conversión de las insaturaciones acrílicas y/o metacrílicas, es un conjunto, muy elevada. Esto reduce considerablemente la posibilidad de una po-
30.-

limerización posterior al secado por medio de rayos ultravioletas que provoca una alteración de las propiedades adhesivas en el transcurso del tiempo.

Compuesto orgánico monómero (b)

- 5.- Tal y como se ha indicado precedentemente, las composiciones fotopolimerizables de conformidad con la invención contienen de un 5 a un 30 por ciento por peso de un compuesto orgánico monómero que contiene, cuando menos, dos radicales de ácido acrílico
- 10.- y/o de ácido metacrílico de 0 a, aproximadamente, 65% por peso de átomos de halógeno fijados sobre átomos de carbono que tienen la configuración electrónica sp^2 .
- 15.- El compuesto (b) es un producto de condensación (1) de, por lo menos, un polialcohol que contiene de 2 a 6 grupos hidroxílicos con (2), por lo menos, un ácido monocarboxílico α, β -etilémicamente insaturado que contiene de 3 a 4 átomos de carbono y, eventualmente, con (3), por lo menos, un ácido orgánico
- 20.- monocarboxílico a tetracarboxílico, el polialcohol (1) y/o el ácido orgánico monocarboxílico a tetracarboxílico (2), pudiendo, o no, contener átomos de halógeno activos, de modo que el compuesto (b) contiene de 0 a, aproximadamente, 65% por peso de ellos.
- 25.- El polialcohol (1) puede ser dihídrico como el etileno glicol, el propileno glicol, el 1,4-butano diol, el 1,6-hexano diol, el neopentil glicol, etc., trihídrico, como el glicerol, el trimetileletano, el trimetilolpropano, etc., tetrahídrico, como el penta-
- 30.- eritritol, etc., pentahídrico, hexahídrico, como el

dipentaeritritol, el sorbitol, etc.

5.- Cuando el polialcohol (1) está halogenado, éste puede ser elegido entre los alcoholes que contienen átomos de halógeno activos, ya mencionados para la preparación del polímero halogenado (a).

El ácido monocarboxílico α, β -etilenicamente insaturado que contiene de 3 a 4 átomos de carbono es el ácido metacrílico y, preferentemente, el ácido acrílico.

10.- El ácido orgánico monocarboxílico a tetracarboxílico (3) puede ser un ácido monocarboxílico - como el ácido acético, el ácido propiónico, etc., un ácido dicarboxílico, como el ácido succínico, el ácido adípico, el ácido ftálico, etc., un ácido tricarboxílico, como el ácido trimelítico, etc., un ácido tetracarboxílico, como el ácido piromelítico, etc., una lista más completa de estos ácidos ha sido, ya, dada anteriormente, para la síntesis del polímero halogenado (a).

20.- Cuando este ácido orgánico monocarboxílico a tetracarboxílico (3) contiene átomos de halógeno - activos, se elige, igualmente, entre los ya indicados para la preparación del polímero halogenado (a).

25.- Ejemplos del compuesto monómero (b) que - contiene, por lo menos, un polialcohol (1) y, por lo menos, un ácido monocarboxílico α, β -etilénicamente insaturado (2) son los siguientes: diacrilatos y dimetacrilatos de etileno glicol, de di-, tri-, tetra- o polietileno glicoles, de di- o de polipropileno glicoles, de butano diol, de hexano diol, de neopentilgli-

30.-

col, de bisfenol A oxietilado u oxipropilado, los triacrilatos y trimetacrilatos de trimetaloletano, de glicerina o de trimetilolprano, etc., los tetraacrilatos y tetrametacrilatos de pentaeritritol.

- 5.- Igualmente, pueden utilizarse los acrilatos y metacrilatos de estos polialcoholes oxietilados u oxipropilados. Se citarán, además, los di-, tri-, o tetraacrilatos o metacrilatos de éteres bisglicídlicos del bisfenol A o F, etc. Como ejemplo de éster halogenado polimerizable, se debe mencionar el diaacrilato o dimetacrilato de 4,4'-[2,3,5,6,2',3',5',6', -octacloro-1,1'-di(2-(2-hidroxietoxi)-etoxi)]-bifenilo (Decadiol O2A de CAFFARO).
- 10.-
- 15.- Como ejemplo de compuesto monómero (b) que contiene, a la vez, por lo menos, un polialcohol (1), por lo menos un ácido monocarboxílico ζ, β -etilénicamente insaturado (2) y, por lo menos, un ácido orgánico monocarboxílico a tetracarboxílico (3) se puede citar el producto de condensación de un mol de ácido adipico, de 2 moles de pentaeritritol y de 6 moles de ácido acrílico o de ácido metacrílico, el producto de condensación de un mol de ácido dímero en C₃₆ (EMPOL 1010 de UNILEVER-EMERY), de 2 moles de pentaeritritol y de 6 moles de ácido acrílico o de ácido metacrílico, etc. Como ejemplo de éster mixto de este tipo que contiene átomos de halógeno activos, se citarán el producto de condensación de un mol de anhídrido tetracloroftálico, de dos moles de dietileno glicol y de dos moles de ácido acrílico o de ácido metacrílico, etc.
- 20.-
- 25.-

- 30.- El compuesto orgánico monómero (b), de

preferencia, posee una tensión de vapor baja, de modo que la utilización práctica de la composición de conformidad con la invención no produce ningún trastorno (olor, intoxicación) para el usuario.

- 5.- El papel esencial del compuesto orgánico monómero (b) es formar, a continuación de una irradiación con luz visible y ultravioleta, una red reticulada que soportará los componentes no polimerizables y los residuos no polimerizados de la composición de acuerdo con la invención, de modo que se obtiene un film de material seco y suficientemente cohesivo para evitar toda deformación plástica, incluso bajo una carga permanente (deformación plástica en cizallamiento o en tracción).
- 10.-
- 15.- Cuando el contenido del compuesto (b) excede del 30% por peso, la velocidad de secado de la película es aceptable, pero la película se hace demasiado dura y demasiado rígida; la adherencia al substrato disminuye grandemente y la flexibilidad o elasticidad se hace insuficiente. Por otra parte, cuando el contenido del compuesto (b) es inferior al 5% en peso de la composición de acuerdo con la invención, la velocidad de polimerización se hace insuficiente, con el resultado, como consecuencia, de una inversión prohibitiva en lámparas emisoras de rayos ultravioletas o un porcentaje inferior de producción.
- 20.-
- 25.-

Compuesto orgánico monómero (c)

- Los compuestos (c) son monoacrilatos o monometacrilatos de alcoholes alifáticos, alicíclicos ó aromáticos monohidroxilados o polihidroxilados. Son
- 30.-

compatibles con los compuestos (a) y (b) de la composición de acuerdo con la invención y forman, con ellos, soluciones verdaderas. Según el caso, se utiliza del 20 al 70 por ciento por peso de la composición total.

- 5.- Los compuestos (c) se agregan como diluyentes correactivos, para modificar la reología de la composición total, como promotores de adherencia, como plastificantes internos correactivos, o, todavía para aumentar la reactividad, como por ejemplo, utilizando compuestos (c) que contienen átomos de halógeno activos.
- 10.- Con referencia, más particularmente, a los monoacrilatos o monometacrilatos de alcohol monohidroxilados, desde el punto de vista de la reactividad, se pueden utilizar todos, sea cual sea el radical alquilo de estos ésteres. Sin embargo, en lo que respecta a la utilización práctica del compuesto (c) en un adhesivo de contacto, se descartarán todos los ésteres que pudieran presentar problemas de olor, y/o de toxicidad, como consecuencia, especialmente, de su tensión de vapor demasiado elevada en las condiciones de utilización ó de la solubilidad en el agua. Así, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, los acrilatos de alquilo en C₁ a C₆, el acrilato de furfurilo deben eliminarse por esta razón. Se utilizarán, pues, preferentemente, acrilatos o metacrilatos de baja tensión de vapor como,
- 15.- por ejemplo, los acrilatos o metacrilatos de 2-etilhexilo, de laurilo, de estearilo, de bencilo, de 2-fenoxietilo, de 2-[4-(n-nonil)fenoxi]-etilo, de 2-fenoxi(politoxi)etilo, del éster monoetilico del dietileno -
- 20.- glicol, etc.
- 25.-
- 30.-

Haciendo referencia, más particularmente, a los monoacrilatos o monometacrilatos de alcoholes polihidroxilados, satisfarán, prácticamente todos, la exigencia de una tensión de vapor muy baja a la temperatura de utilización de las composiciones de conformidad con la invención. Como alcoholes polihidroxilados, se pueden utilizar todos los que ya han sido mencionados anteriormente para la síntesis del compuesto (a) y del compuesto (b). A título de ejemplos no limitativos, se mencionarán los monoacrilatos y monometacrilatos de dioles, como el 1,4-butano diol, el 1,6-hexano diol, de trioles, como el glicerol, el trimetilopropano, etc., y todos sus productos de oxietilación y de oxipropilación. Igualmente, pueden utilizarse polímeros vinílicos hidroxilados, como por ejemplo, el copolímero de acrilato de etilo (39,2 moles por ciento), acrilato de etilo (39,2 moles por ciento), acrilato de 2-hidroxietilo (1.01 mol por ciento, cuyo peso molecular se limita a 13.000 para el dodecil.mercaptan (0,92 mol por ciento). Dado que queda todavía, por lo menos, un grupo hidroxílico libre en la molécula del monoacrilato o monometacrilato de alcohol polihidroxilado, se pueden aprovechar estos grupos hidroxílicos de exceso para hacerlos reaccionar con otros compuestos reactivos monofuncionales y entorpecer, así, la molécula, siendo ejemplos de éstos un monoisocianato tal como el isocianato de fenilo, etc., un anhídrido de ácido, tal como el anhídrido ftálico o el anhídrido maléico, etc., un cloruro de ácido tal como el clo-

ruro de acetilo, etc. Como ejemplo particular, se mencionará el producto de esterificación de una molécula de acrilato de 2-hidroxietilo con una molécula de anhídrico ftálico, etc.

- 5.- En caso de que los adhesivos de acuerdo con la invención se utilicen para el laminado, las exigencias desde el punto de vista de toxicidad y volatilidad de los constituyentes del adhesivo son mucho menos severas. En efecto:
- 10.- (1) la polimerización se hace al abrigo del oxígeno atmosférico y, a partir de entonces, su influencia inhibidora ya no se deja sentir, de donde el porcentaje de conversión de la insaturación etilénica se mejora grandemente con relación a una polimerización que se efectuaría en presencia del aire. Dicho de otro modo, los porcentajes de monómeros residuales se reduce marcadamente.
- 15.- (2) como excedente, la mayor parte de las películas de material plástico constituye una barrera estanca que impide toda migración de los monómeros residuales hacia el exterior del laminado. De ello resulta que se reduce muy marcadamente el riesgo de contaminación, por contacto del laminado con, porejemplo, una materia alimenticia, pudiendo considerarse dicho riesgo
- 20.- como inexistente, tanto más cuanto que la cantidad de adhesivo generalmente empleada para la confección de un laminado es, siempre muy reducida.
- 25.- Se podrá, pues, utilizar, igualmente, monómeros polimerizables cuya utilización no será aceptada
- 30.- en el caso de los adhesivos de contacto, como, por ejem

plo, los monoacrilatos y monometacrilatos de etileno glicol y de propileno glicol, a condición, evidentemente, de que éstos no reduzcan de manera crítica la resistencia a la pasteurización o a la esterilización del laminado así formado.

5.-

Como se ha indicado anteriormente, el compuesto (c) puede contener, igualmente, átomos de halógeno activos, a fin de que la composición total de conformidad con la invención, contenga el número suficiente de átomos de halogeno activos para respetar el intervalo anteriormente mencionado del 3 al 50% en peso. Los compuestos (c) de átomos de halogeno activos que pueden convenir son los que resultan de la esterificación de una molécula de ácido acrílico o de

10.-

ácido metacrílico con una molécula de un compuesto monohidroxilado o polihidroxilado (o de su equivalente monoepoxilado o poliepoxilado) conteniendo átomos de halogeno activos, como los que ya han sido citados para la preparación de los compuestos (a) y (b). Ejemplos concretos son los monoacrilatos y monometacrilatos de 3-(pentaclorofenoxi)-propanol-1, de 3-(2,4,6-tribromofenoxi)propano diol-1,2, de 2-(3-hidroxi-butyl)-1,4,5,6,7,7-hexacloro-biciclo [2,2,1] -5-heptano, los productos de edición del acrilato o de metacrilato de 2-hidroxietilo sobre el anhídrido tetraclo-

15.-

roftálico o el anhídrido tetrabromoftálico, etc., Se llega igualmente a compuestos (c) que contienen átomos de halógeno activos, esterificando el acrilato o el metacrilato de glicidilo con un ácido conteniendo átomos de halógeno activos, como los que ya se han

20.-

25.-

30.-

mencionado anteriormente en lo que respecta a los com
puestos (a) y (b). Ejemplos concretos son el producto
de reacción del acrilato de glicida con el ácido 2,4,
6-tricloro-fenoxiacético, el ácido 1,4,5,6,7,7-hexa-
5.- cloro-biciclo [2,2,1] -5-heptano-2,3-dicarboxílico,
etc.

En conclusión, el contenido necesario en át
omos de halógeno activos de la composición de acuerdo
con la invención es aportado por los compuestos (a),
10.- (b) y (c), pero es absolutamente necesario que el com
puesto (a) contenga por lo menos un 4% en peso de át
omos de halógeno activos. En caso de que la composición
total no contuviera la cantidad suficiente de átomos de
halógeno activos aportados por el compuesto (a), se su
15.- perará este déficit utilizando los compuestos (b) y/o
(c), conteniendo átomos de halogeno activos. Sin embar
go, es posible e, incluso, ventajoso, que los compues
tos (a), (b) y (c) aporten cada uno átomos de halógeno
activos puesto que, como se ha indicado anteriormente,
20.- hay una clara relación entre el contenido de átomos de
halogeno activos de la composición total de conformidad
con la invención y la velocidad de fotopolimerización
de ésta por la luz actínica.

Sistema fotoiniciador (d)

25.- Las composiciones de acuerdo con la invención
contienen de 1 a 25% por peso de un sistema fotoinicia
dor (d). Este sistema fotoiniciador permite acelerar
considerablemente el secado bajo la luz visible o ul
travioleta de las capas adhesivas formadas con la com
30.- posición halogenada fotopolimerizable de acuerdo con la

presente invención. Como ya se ha indicado anteriormente, el sistema fotoiniciador (d) contiene:

- (1) de 0,5 a 100% por peso de, por lo menos, una cetona aromática;
- 5.- (2) de 0 a 99,5% por peso de, por lo menos, una amina terciaria de la que, por lo menos, un átomo de carbono en alfa, con relación al nitrógeno porta por lo menos un átomo de hidrógeno;
- (3) de 0 a 90% por peso de, por lo menos, una diona-al
- 10.- fa aromática o no aromática, representando la suma de (1) + (2) + (3), de 100 por ciento por peso del sistema fotoiniciador.

Las cetonas aromáticas que pueden convenir son: la acetofenona, la propiofenona, la 2-fenil-acetofenona, la 2-cloro-2-fenil-acetofenona, la 2,2-dicloro-2-fenil-acetofenona, la 2-butiloxi-2-fenil-acetofenona, la 2,2-dimetoxi-2-dimetoxi-2-fenil-acetofenona, la 2,2-dietoxi-acetofenona, la 2-metilol-2-metoxi-2-fenil-acetofenona, la 2-hidroxi-2-fenil-acetofenona, la benzofenona, la 4-triclorometilbenzofenona, la indenona, la indano diona -1,3, la fluorenona, la xantona, la tioxantona, la 2-clorotioxantona, la antraquinona, la 2-etilantraquinona, el acrilato o-benzoilbenzoato de hexano diol-1,6, etc.

25.- La acción fotoiniciadora de estas cetonas aromáticas se mejora marcadamente por aminas terciarias caracterizadas por la presencia de, por lo menos, un átomo de hidrógeno sobre el átomo de carbono próximo al nitrógeno. Aminas terciarias que pueden convenir son: la

30.- trimetilamina, la trietanolamina, la N-metil-dietanol-

mina, la N.N'-dimetil-etanolamina, la dimetilestearila
mina, la N.N'-dimetil-anilina, la N.N'-di(2-hidroxietyl)-
anilina.

5.- La acción fotoiniciadora de las cetonas aromá-
ticas precipitadas puede, igualmente, mejorarse fuerte-
mente por la adición de, por lo menos, una diona-alfa
aromática o no aromática, de la que se dan los ejem-
plos siguientes: el biacetilo, el glioxal, el indano-
diona-1,2, el p-clorofenil-glixoral, el bencilo, la
10.- canfoquinona, etc.

De acuerdo con la invención, puede resultar
ventajoso, en ciertos casos, asociar en la misma molé-
cula la función amina terciaria de la que, por lo menos,
un átomo de carbono de alfa, con relación al nitrógeno,
15.- porta por lo menos un átomo de hidrógeno con la función
cetona aromática, como, por ejemplo: la 2-iso-propiloxi-
2-(4-dimetilaminofenil)-propiofenona, la 4-dimetilamino
benzofenona, la 4,4'-bis-dimetilaminofenona, la N-metila
cridona, la 2-dietilamino-9-fluorenona, la 7-dietilami-
20.- no-4-metil-cumarina, etc. Igualmente, se puede asociar
en una misma molécula la función amino terciaria de la
que, por lo menos, un átomo de carbono en alfa, con re-
lación al nitrógeno, porta, por lo menos, un átomo de
hidrógeno con, por lo menos, un radical acrílico o me-
25.- tacrilico, como, por ejemplo: los mono-, di- y tria-acri-
latos o metacrilatos de la trietanolamina, de la N-metil-
dietanolamina, de la N,N'-dimetil-etanolamina, de la N,
N'-di(2-hidroxietyl)-anilina, o, todavía, los ésteres
mixtos de ácido acrílico y de ácido beta-dimetilamino
30.- propiónico con polioles tales como el 1,4-butano-diol,
el trimetilolpropano, etc.

Preparación de la composición fotopolimerizable halogenada.

- Para preparar la composición fotopolimerizable halogenada de conformidad con la presente invención,
- 5.- se mezclan, de manera homogénea, las cantidades mencionadas anteriormente de los compuestos (a), (b), (c), y (d), entre ellas, a la temperatura normal, por medio de un aparato mezclador clásico. Sin embargo, cuando la velocidad de disolución mutua se considera demasiado lenta a la temperatura normal, se puede llevar a cabo esta
- 10.- operación de mezcla a una temperatura moderadamente elevada, procurando evitar cualquier polimerización prematura. Según la naturaleza de los compuestos en presencia, la obtención de una composición fotopolimerizable
- 15.- homogénea exige una duración de mezcla que puede ir de varios minutos a algunas horas.

Utilizaciones de la composición fotopolimerizable halogenada.

- La composición fotopolimerizable halogenada
- 20.- de acuerdo con la invención, puede utilizarse ventajosamente como adhesivo para todas las aplicaciones en que exige una polimerización rápida, bien sea de forma aislada, bien en mezcla con otros productos tales como (1) polímeros inertes no copolimerizables, (2)
- 25.- plastificantes inertes, (3) diversos aditivos y (4) cargas transparentes.

- Estos otros productos, al estar utilizados convencionalmente en la fabricación de adhesivos de laminado y de contacto, la persona entendida en la materia está perfectamente al corriente de la naturaleza,
- 30.-

el papel y las cantidades a añadir de ellos.

- 5.- (1) Entre los polímeros inertes no copolimerizables, se pueden citar los polímeros o los copolímeros vinílicos derivados del acetato de vinilo, del cloruro de vinilo, del estireno, del ácido acrílico o del ácido metacrílico, ésteres de alcoilo (metilo, etilo, butilo, 2-etilhexilo, decilo, etc.) de estos ácidos, la N-vinil-pirrolidona, etc. Igualmente, se pueden utilizar polibutenos, poliisobutenos, poliacrilonitrilos, gomas cloradas, etc.
- 10.- (2) Entre los plastificantes inertes no copolimerizables se pueden mencionar los ésteres de ácidos orgánicos o minerales como el ácido o-, iso- o tereftálico, el ácido adípico, el ácido aceláico, el ácido sebáico, el ácido fosfórico, con compuestos mono- o polihidroxilados, como el alcohol butílico, el 2-etil-hexanol, el fenol, el cresol, el dietileno glicol, etc. Igualmente, se pueden utilizar como plastificantes, aceites epoxidados, resinas de sulfonamida, ésteres abiéticos o colofana del pentaeritritol, resinas cumarona-indena, y resinas hidrocarbonadas politerpénicas o derivados del ciclopentadieno, como, por ejemplo, los Piccolytes, Piccopales, y los Piccoplastics de la firma HERCULES.
- 15.- (3) Como aditivos diversos que se pueden agregar a la composición de acuerdo con la invención, se mencionarán, a título de ejemplo, estabilizantes al calor y a la luz conocidos de por sí, antioxidantes conocidos de por sí, agentes de transferencia de cadena destinados a controlar la longitud de la cadena radical en
- 20.-
- 25.-
- 30.-

El curso de la polimerización, como por ejemplo, el t-butyl mercaptan, inhibidores de polimerización destinados a mejorar la estabilidad de la entrecolocación, por ejemplo, quinonas, hidroquinonas, derivados fenolicos substituídos, etc. .

- 5.-
- (4) Las cargas transparentes se eligen para tener una absorción mínima en el aspecto de 200 a 400 naómetros. Se trata, especialmente, de sílice finamente dividido, de carbonato de calcio o de magnesio precipitado o micronizado (calcita o aragonita, etc.), de sulfato de bario o de calcio (baritina, blanco fijo, etc.), de silicoaluminato de potasio o de magnesio hidratado micronizado, de silicato de magnesio micronizado, de hidrato de alúmina precipitado, de asbestina, de talco micronizado o no, etc.
- 10.-
- 15.-

Los adhesivos de laminado y de contacto de conformidad con la invención tiene la composición siguiente.

	<u>por peso</u>
20.- composición fotopolimerizable halogenada	
(a+ b+ c+ d)	60 a 95 partes
polímeros inertes	0 a 25 partes
plastificantes inertes	0 a 10 partes
25.- aditivos diversos	0 a 10 partes
cargas	0 a 40 partes

- La aplicación de las composiciones de acuerdo con la invención, destinadas a los laminados, puede hacerse en espesores de 0,5 a 5 micrones por medio de una máquina de laminado tal y como se describe en la Patente
- 30.-

- belga Nº 776.938. Este aparato es capaz de contra pegar las dos películas de las que, por lo menos una de ellas, es transparente a las radiaciones visibles y ultravioletas para que la polimerización del compuesto de acuerdo con la invención puede iniciarse. Las películas transparentes a las radiaciones visibles o ultravioletas que pueden convenir son, especialmente, el polietileno, el polipropileno, las películas celulósicas, el poli(tereftalato de etileno), el cloruro de polivinilo, las poliamidas, etc. Estas películas pueden estar orientadas, o no; su superficie puede haber sufrido un tratamiento previo por efecto corona o no, o puede recubrirse o no de un enlucido de tipo exterior. Las películas opacas a las radiaciones visibles o ultravioletas que pueden convenir son las películas metálicas (aluminio tratado o no, cobre tratado o no, etc.), el papel, el cartón, la tela, las películas plásticas pigmentadas y opacas a las radiaciones visibles o ultravioletas, etc.

- La aplicación de las composiciones de acuerdo con la invención, destinadas a los adhesivos de contacto se realiza, especialmente, con barnizadoras de rodillos clásicos en un espesor de 5 a 30 micrones. La viscosidad de la composición debe, entonces, ajustarse de tal manera que la película depositada sea uniforme. Anteriormente, se han mencionado ejemplos de películas capaces de ser enlucidas por estas composiciones. En algunos casos, la película de adhesivo de contacto se deposita sobre un papel siliconado; después, se seca, luego se lamina con papel u otro substrato no siliconado. El papel siliconado debe poder desprenderse fácilmente en

el momento de la utilización sin que una parte o la totalidad del adhesivo se quede allí fijada.

- Todas las fuentes de luz ultravioleta o visible pueden convenir para polimerizar los compuestos de la invención. Sin embargo, los resultados mejores se
- 5.- obtienen con lámparas de arco de mercurio a presión media con un consumo de energía de 80 a 200 watios/cms. cuya luz emitida es enfocada por un reflector semielíptico en una banda de algunos centímetros de ancho a una
- 10.- distancia de 7,5 cm., de la lámpara. Es más ventajoso hacer pasar el substrato enlucido dentro del plano focal de la lámpara. Igualmente, puede ser juicioso, especialmente con el fin de acelerar la velocidad de pasada, colocar varias lámparas, unas a continuación de
- 15.- otras. La velocidad de endurecimiento debajo de una sola lámpara puede variar entre algunos centímetros por segundo y varios metros por segundo, según las exigencias de la aplicación, la reactividad de la formulación, la intensidad luminosa emitida por la lámpara.,
- 20.- etc.

Los ejemplos que siguen, ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplo 1

- En un matraz de 500 ml. de 4 cuellos, provisto
- 25.- de agitador, de entrada de nitrógeno, de termómetro sumergido en la masa y una columna de separación del agua Dean-Stark, se colocan 79 g (0,275 mol) de anhídrido tetracloroftálico, 133 g (0,9 mol) de anhídrido ftálico, 78 g (1,26 mol) de etileno glicol, 3,05 g (0,025 mol) de
- 30.- ácido benzóico y 50 mil. de benceno. Se calienta progresivamente.

- sivamente hasta que la masa se haya licuado (tiempo: 0; temperatura: 100°C), después, se comienza la agitación introduciendo al mismo tiempo el nitrógeno en el matraz. Al cabo de 19 horas de caldeoamiento, la temperatura de la masa es de 150°C. La cantidad de agua destilada es de 11,5 ml. y la acidez (KOH alcohólico) es de 0,795 meqH⁺/g. Se aumenta la intensidad del caldeoamiento de tal manera que al cabo de una hora, la temperatura llega a marcar 185°C. La cantidad de agua destilada es, entonces, de 12ml. La acidez de la solución (KOH alcohólico) es de 0,73 meqH⁺/g, lo que corresponde a un porcentaje de conversión del 91%. Se destila el benceno a presión reducida (temperatura de la masa: 150°C; presión: 10 mmHg), manteniendo al mismo tiempo una atmósfera inerte. Se vacía el matraz mientras el poliéster sigue en estado fundido y, después, se le deja enfriar. El poliéster así-obtenido es totalmente incoloro.
- Análisis: acidez: 0,80 meqH⁺/g.
- 20.- Tg (análisis térmico diferencial): 20 C.
masa molar en la cumbre del pico en CPG: 1700
porcentaje de cloro activo teórico: 14%

Ejemplo 2.

- Se prepara un poliéster halogenado de acuerdo con la forma operacional general del ejemplo 1 a partir de 11,2 moles % de anhídrido tetra-clorftálico; 27,5 moles % de anhídrido ftálico; 9,2 moles % de ácido adípico; 51,2 moles % de etileno glicol; 0,98 moles % de ácido benzóico y 2,5% por peso de benceno. Al cabo de 10 horas de caldeoamiento, la temperatura alcanzada es
- 25.-
30.-

de 190°C, la acidez es de 0,29 meqH⁺/g, lo que corresponde a una conversión de 97%.

Análisis: acidez: 0,30 meqH⁺/g.

Tg (análisis térmico diferencial): 7°C

- 5.- masa molar en la cumbre del pico en CPG: 3500
porcentaje de cloro activo teórico: 14,6%

Ejemplo 3.

Se prepara un adhesivo para el laminado cuya composición es la siguiente:

- | | | |
|------|-----------------------------------|--------------------|
| 10.- | poliéster del ejemplo 1 | 60 partes por peso |
| | diacrilato de dietileno glicol | 20 partes por peso |
| | acrilato de 2-hidroxi-etilo | 5 partes por peso |
| | benzofenona | 5 partes por peso |
| | éster mixto de acrilato beta-dime | |
| 15.- | til-aminopropionato de dietileno | |
| | glicol | 10 partes por peso |

Se aplica esta composición en una película de 4,5 de espesor por medio de una rasqueta en espiral sobre tiras de aluminio no tratado, después, se laminan -
20.- sobre éstas, tiras de polipropileno, utilizando una varilla de vidrio.

- Se expone, a continuación, el lado transparente a una lámpara de vapor de mercurio a presión media HANOVIA de 80 vatios/cm, provista de su reflector semi-elíptico. Cuando la película de adhesivo está seca, la adherencia es tal que las películas de aluminio y de -
25.- propileno no pueden desprenderse sin que la película -
de material plástico ceda. La reactividad del adhesivo medida por la velocidad de pasada bajo la lámpara a partir de la cual pueden desprenderse las películas del la-
30.-

minado sin que una u otra de entre ellas ceda, es de 2 m/s. La fuerza necesaria para la separación, medida con un aparato INSTRON, es superior a 300 g/cm. a la velocidad de 5 cm/minuto.

5.- Resistencia a la sobredosis.

El adhesivo permanece totalmente adherido después de 10 pasadas sucesivas bajo la misma lámpara.

Resistencia al envejecimiento.

10.- La adherencia de las películas del laminado se mantiene después de un intercolocación de un mes a 45°C.

Ejemplo 4 (comparativo)

15.- En la composición del ejemplo 3, se sustituye el poliéster halogenado del ejemplo 3 por un poliéster saturado no halogenado. Este poliéster tiene la composición siguiente (en moles %): 24,3 de ácido tereftálico; 9,4 de anhídrido trimelítico; 8,1 de ácido adípico; 45,9 de etileno glicol; 12,3 de neopnetil glicol. La acidez es de 0,03 meqH⁺/g, la Tg (análisis térmico diferencial) es de 19°C y el peso molecular en la cumbre del pico en CPG es de 2500.

20.- Se prepara un laminado en las mismas condiciones que en el ejemplo 1. Después de 5 pases bajo la lámpara HANOVIA a 1,0 m/s, no se llega todavía, al mismo tipo de adherencia que el obtenido después de una sola pasada del adhesivo del ejemplo 3 a base de poliéster saturado halogenado.

25.- Ejemplo 5.

30.- Se prepara un adhesivo de contacto cuya composición es la siguiente:

poliéster del ejemplo 2

50 partes por peso

diacrilato de neopentilglicol 10 partes por peso
acrilato de 2-(2-fenocietoxi)-etilo 25 partes por peso
benzofenona 5 partes por peso
éster mixto acrilato beta-dimetila

5.- mino-propianato de dietileno glicol 10 partes por peso.

Se extiende esta composición sobre el papel satinado por medio de una rasqueta en espiral de 24 micrones, se recorta el papel en tiras y se determina la reactividad de la composición haciendolas pasar a velocidades

10.- des decrecientes bajo la lámpara HANOVIA, hasta que la película ya no puede levantarse fácilmente con el dedo.

La reactividad así hallada es de 1,1 m/s. La superficie de la película así obtenida es muy aglutinante. En otra experiencia, se extiende la composición sobre una hoja

15.- de papel siliconado. Se hace pasar la hoja así recubierta bajo la lámpara HANOVIA a una velocidad de 1,1 m/s;

después, se lamina una película de tereftalato de polietileno sobre la superficie aglutinante por medio de un rodillo. Se separa, después, la película de poli(tereftalato de etileno glicol) de la hoja de papel. El papel

20.- del adhesivo se transfiere totalmente a la película de material plástico y la superficie de la película así obtenida es muy aglutinante.

Ejemplo 6

25.- Se prepara un adhesivo de contacto cuya composición es la siguiente:

poliéster del ejemplo 1 30 partes por peso
poliacrilato insaturado 60 partes por peso
diacrilato de tetraetileno glicol 5 partes por peso

30.- benzofenona 2 partes por peso

acrilato beta-dimetilaminopropio

nato de dietileno glicol

3 partes por peso

- 5.- (1) El propiacrilato insaturado ha sido preparado este-
rificando con el ácido acrílico, con un rendimiento del
92%, el copolímero preparado a partir de acrilato de etí-
lo (39,2 moles %), de acrilato de butilo (58,8 moles %),
de acrilato de 2-hidroxietilo (0,92 moles %) y de dode-
cil mercaptán (0,92 moles %). Este polímero acrilato in-
saturado contiene una medida de 1,0 doble enlace acrí-
lico por molécula.

10.-

Se calienta la composición en una estufa a 80°C
después, se aplica con la rasqueta en espiral de 12 μ pre-
caldeado a 80°C sobre una plancha de aluminio.

- 15.- Se hace pasar la hoja así revestida bajo la lám-
para HANOVIA a velocidades decrecientes hasta que la pelí-
cula ya no pueda quitarse con el dedo. La reactividad ha-
llada es de 0,8 m/s. La superficie de la película así tra-
tada es muy aglutinante.

Ejemplo 7.

- 20.- Se prepara un adhesivo de lamina resistente a
la pasteurización y a la esterilización y que presenta la
composición siguiente:

- | | | |
|------|---|--------------------|
| 25.- | poliéster del ejemplo 1 | 45 partes por peso |
| | acrilato de poliéster ⁽⁺⁾ | 25 partes por peso |
| | éster mixto acrilato o-benzoilbenzoato
de hexano diol-1,6 | 20 partes por peso |
| | éster mixto acrilato beta-dimetilamino
propionato de hexano diol-1,6 | 10 partes por peso |

- 30.- (+) Se le prepara por policondensación de 1 mol de un áci-
do graso dimero en C₃₆ (EMPOL 101.0 de la firma UNILEVER-EME

RY) con 2 moles de hexano diol-1,6, seguido por una esterificación con 2,1 moles de ácido acrílico. El acrilato de poliéster así obtenido tiene una viscosidad de 10 poises a 25°C y un índice ácido de 12.

- 5.- Se extiende ésta composición adhesiva sobre un lado de una plancha de aluminio por medio de una rasqueta en espiral de 4μ ; después, se lamina sobre el lado así revestido de adhesivos al lado tratado por efecto corona de una plancha de poliestileno. Se polimeriza el
- 10.- adhesivo a través de la plancha de polietileno por irradiación de rayos ultravioletas por medio de una lámpara HANOVIA de 80 voltios/cm., a una distancia de 7,5 cm y a una velocidad de pasada del laminado de 0,5 m/segundo. Por medio de un aparato INSTROM, a la velocidad de
- 15.- 5 cm/minuto, se determina la fuerza que es necesario aplicar para volver a separar las dos hojas constitutivas del laminado:
- (a) cuando el laminado acaba de ser fabricado, se mide una fuerza de 600 g/cm.
- 20.- (b) al cabo de 24 horas de reposo a la temperatura normal, la fuerza alcanza los 750 g/cm.
- (c) se recortan tiras a partir de este laminado y se sumergen en una solución acuosa de ácidoláctico al 1% después se calienta a 120°C en autoclave a presión
- 25.- durante 20 minutos, la solución que contiene las tiras. Inmediatamente después del enfriamiento del laminado, la fuerza necesaria para volver a separar las planchas del laminado es de 550 g/cm, mientras que, después de 24 horas, la fuerza ha aumentado, aproximadamente
- 30.- 650 g/cm.

Estos resultados muestran que el adhesivo de laminado de este ejemplo conviene perfectamente a la fabricación de laminados destinados al embalaje o envase de productos alimentarios que sufran esterilización.

5.-

N O T A

En resumen, la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

- 10.- 1ª.- Proceso para la obtención de adhesivos fotopolimerizables halogenados, caracterizado porque comprende:
- (a) del 20 al 70% por peso de, por lo menos, un polímero halogenado que presenta las características siguientes: (1) la cadena se interrumpe por, cuando menos, un átomo de oxígeno o de nitrógeno; (2) contiene del 4 al 70% por peso de átomos de halógeno fijados sobre átomos de carbono que tienen la configuración electrónica sp^2 ; (3) posee un peso molecular medio de un número comprendido entre, aproximadamente, 700 y, aproximadamente, 10.000; (4) presenta una temperatura de transición vítrea (T_g) comprendida entre aproximadamente, $-80^{\circ}C$ y $20^{\circ}C$;
- 15.- (b) del 5 al 30% por peso de, por lo menos, un compuesto orgánico monomero que contiene, por lo menos, dos radicales de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y conteniendo de 0 a, aproximadamente, 65% por peso de átomos de halógeno fijados sobre átomos de carbono que tienen la configuración electrónica sp^2 ;
- 20.- (c) de 20 a 70% por peso de, por lo menos, un compuesto orgánico monomero que contiene un radical de ácido
- 25.-
- 30.-

MCP

acrílicos y/o ácido metacrílico y contenido de 0 a 65% por peso de átomos de halógeno fijados sobre átomos de carbono que tienen la configuración electrónica sp^2 ,

- 5.- (d) de, aproximadamente, 1 a, aproximadamente, 25% por peso de un sistema fotoiniciador que comprende:
- 1) de 0,5 a 100% por peso de, por lo menos, una cetona aromática;
 - 2) de 0 a 99,5% por peso de, por lo menos, una amina terciaria de la que, por lo menos, un átomo de carbono en alfa con relación al nitrógeno porta, por lo menos, un átomo de hidrógeno;
 - 3) de 0 a 90% por peso de una diona-alfa aromática o no aromática, representando la suma de (1) + (2) + (3) el 100% por peso del sistema fotoiniciador.
- 10.-
- 15.-

en la práctica, el contenido total en átomos de halógeno fijados sobre átomos de carbono que tienen la configuración electrónica sp^2 , representando aproximadamente de 3 a, aproximadamente, 50% por peso del adhesivo fotopolimerizable halogenado total.

- 20.-
- 25.- 2ª.- Proceso para la obtención de adhesivos fotopolimerizables halogenados, según la reivindicación primera, caracterizado por el hecho de que el polímero halogenado (a) es un poliéster halogenado.

- 30.- 3ª.- Proceso para la obtención de adhesivos fotopolimerizables halogenados, según la reivindicación segunda, caracterizado porque el poliéster halogenado (a) está saturado.

ME

- 4ª.- Proceso para la obtención de adhesivos fotopolimerizables halogenados, según la reivindicación segunda, caracterizado porque el poliéster halogenado (a) está etilénicamente insaturado.
- 5.- 5ª.- Proceso para la obtención de adhesivos fotopolimerizables halogenados, según las reivindicaciones 2ª a 4ª, caracterizado porque el constituyente ácido que contiene átomos de halógeno activos del poliéster halogenado se elige entre el ácido 1,4,5,6,7,7-hexaclorobiciclo [2,2,1] hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, el ácido 1,4,5,6,7,7-hexaclorobiciclo [2,2,1] hept-5-eno-2-carboxílico, el ácido tetracloroftálico, el ácido tetrabromoftálico, y el 4,4'-[2,3,5,6,2',3',5',6'-octabromo-1,1'-di(3-carboxiproposi)]-bifenilo.
- 10.-
- 15.- 6ª.- Proceso para la obtención de adhesivos fotopolimerizables halogenados, según cualquiera de las reivindicaciones segunda a quinta, caracterizado porque el constituyente ácido que no contiene átomo de halógeno activo se elige entre el ácido ftálico, el ácido benzoico, el ácido adípico y el ácido trimelítico.
- 20.-
- 25.- 7ª.- Proceso para la obtención de adhesivos fotopolimerizables halogenados, según cualquiera de las reivindicaciones segunda a sexta, caracterizado porque el constituyente alcohólico que contiene átomos de halógeno activos del poliéster halogenado se elige entre el 4,4'-[2,3,5,6,2',3',5',6'-octacloro-1,1'-di-(2-(2-hidroxietoxi)-etoxi)]-bifenilo y el 4,4'-[2,3,5,6,2',3',5',6'-octabromo-1,1'-di-(2-(2-hicrocietoxi)-etoxi)] bifenilo.
- 30.- 8ª.- Proceso para la obtención de adhesivos fotopolimerizables halogenados, según cualquiera de las

MGE

reivindicaciones segunda a septima, caracterizado por-
que el constituyente alcohólico que no contiene átomo
halógeno activo del poliéster halogenado se elige en-
tre el etileno glicol, el dietileno glicol, el propi-
5.- leno glicol, el 1,4-butano diol, el 1,6-hexano diol,
el neopentil glicol, el bisfenol A hidrogenado, el
bisfenol A oxietilado, el triciclododecano-dimetanol,
el trimetilolpropano y el dipentaeritritol.

9ª.- Proceso para la obtención de adhesivos
10.- fotopolimerizables halogenados, según cualquiera de
las reivindicaciones primera a octava, caracterizado
porque el compuesto orgánico monomero (b) es un pro-
ducto de condensación (1) de, por lo menos, un polial-
cólhol que contiene de 2 a 6 grupos hidroxilicos con
15.- (2), por lo menos, un ácido monocarboxílico α, β -
etilénicamente insaturado que contiene 3 a 4 átomos
de carbono y, eventualmente, con (3), por lo menos,
un ácido organico monocarboxilico a tetracarboxili-
co.

20.- 10ª.- Proceso para la obtención de adhesivos
fotopolimerizables halogenados, según la reivindicación
novena, caracterizado por el hecho de que el compuesto
orgánico monomero (b) es el diacrilato de 4,4'- $\sqrt{2,3,5,}$
6,2',3'5',6'-octacloro-1,1'-di-(2-(2-hidroxi)eto-
25.- etoxi)] -bifenilo.

11ª.- Proceso para la obtención de adhesivos
fotopolimerizables halogenados, según la reivindicación
novena, caracterizado porque el compuesto orgánico mono-
mero (b) se elige entre los diacrilatos de dietileno gli-
30.- col, de 1,6-hexano diol, de neopentil-glicol y de tetra

MGE

etileno glicol, los triacrilatos de trimetilol-propano y de glicerol oxipropilado, el tetraacrilato de pentaeritritol, el producto de condensación de un mol de ácido dimero en C_{36} , de 2 moles de pentaeritritol y de 6 moles de ácido acrílico y el producto de condensación de un mol de ácido dimero en C_{36} , de 2 moles de 1,6-hexano diol y de 2 moles de ácido acrílico.

12ª.- Proceso para la obtención de adhesivos fotopolimerizables halogenados, según cualquiera de las reivindicaciones primera a once, caracterizado porque el compuesto orgánico monomero (c) es un monoacrilato o monometacrilato de un alcóhol alifático, alicíclico o aromático monohidroxilado o polihidroxilado.

13ª.- Proceso para la obtención de adhesivos fotopolimerizables halogenados, según la reivindicación doce, caracterizado porque el compuesto orgánico monomero (c) es el acrilato de 3-(pentaclorofenoxi)-propanol-1.

14ª.- Proceso para la obtención de adhesivos fotopolimerizables halogenados, según la reivindicación doce, caracterizado porque el compuesto orgánico monomero (c) es el acrilato de bencilo, el acrilato de 2-(2-fenoxi-etoxi)-etilo o el producto obtenido esterificando con ácido acrílico un copolímero de acrilato de etilo, de acrilato de butilo y de acrilato de 2-hidroxi-etilo y que contiene, como media, un doble enlace acrílico por molécula.

15ª.- Proceso para la obtención de adhesivos fotopolimerizables halogenados, según cualquiera de las reivindicaciones primera a catorce, caracterizado porque en el sistema fotoiniciador (d), la cetona aromáti-

mCe

ca (1) es la benzofenona, la cetona de Michler, la 2-etil-entraquinona, la 2-cloro-tioxantona o el acrilato o-benzoil-benzoato de 1,6-hexano diol; la amina terciaria (2) es la trietanolamina o el acrilato beta-dimetilamino-propionato de dietilneglicol o de 1,6-hexanediol; y la diona-alfa (3) es el bencilo.

5.- 16ª.- Proceso para la obtención de adhesivos fotopolimerizables halogenados, según cualquiera de las reivindicaciones primera a quince, caracterizados porque todos los átomos fijados sobre átomos de carbono que tienen la configuración electrónica sp^2 que están contenidos en el adhesivo fotopolimerizable halogenado, son aportados por el constituyente (a).

10.- 17ª.- Proceso para la obtención de adhesivos fotopolimerizables halogenados, según cualquiera de las reivindicaciones primera a quince, caracterizado porque en caso de que el compuesto (a) no aporte la cantidad deseada de átomos de halógeno fijados sobre átomos de carbono de configuración electrónica sp^2 para que su contenido en el adhesivo fotopolimerizable halogenado esté comprendido entre, aproximadamente, 3 y, aproximadamente, 50% por peso, el déficit de dichos átomos de halógeno se compensa por los contenidos en los constituyentes (b) y/o (c).

15.- 18ª.- Proceso para la obtención de adhesivos fotopolimerizables halogenados, según cualquiera de las reivindicaciones primera a quince, caracterizado porque los constituyentes (a), (b) y (c) contienen, cada uno, átomos de halógeno fijados sobre átomos de carbono que tienen la configuración electrónica sp^2

M/G

19ª.- Proceso para la obtención de adhesivos fotopolimerizables halogenados, según cualquiera de las reivindicaciones primera a dieciocho, caracterizado porque se mezcla, conjuntamente, de forma homogénea, los
5.- constituyentes (a), (b), (c) y (d), eventualmente a una temperatura superior a la normal, pero lo suficientemente baja para evitar una polimerización prematura.

20ª.- Proceso para la obtención de adhesivos fotopolimerizables halogenados, según cualquiera de las
10.- reivindicaciones primera a dieciocho, caracterizado porque su utilización como adhesivo delaminado y de contacto de fotopolimerización rápida, bien sea de forma aislada, bien en mezcla con polímeros inertes no copolimerizables, plastificantes inertes, aditivos convencionales
15.- para adhesivos y cargas transparentes.

21ª.- Proceso para la obtención de adhesivos fotopolimerizables halogenados, según la reivindicación veinte, caracterizado porque presentan una composición formada por:

20.-	adhesivo fotopolimerizable halogenado	
	(a + b + c + d)	60 a 96 partes por peso
	polímeros inertes no copolimerizables	0 a 25 partes por peso
	plastificantes inertes	0 a 10 partes por peso
25.-	aditivos convencionales	0 a 10 partes por peso
	cargas transparentes	0 a 40 partes por peso

22ª.- PROCESO PARA LA OBTENCION DE ADHESIVOS FOTOPOLIMERIZABLES HALOGENADOS.

Según se describe en la presente memoria descriptiva que consta de cincuenta y tres hojas escritas a máqui-

30.-

m/c

na por una sola de sus caras.

Madrid, 11 Mayo 1976

Francisco Javier Plaza
P. P.



mfe