

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES

11	NUMERO
21	450.265
23	FECHA DE PRESENTACION

10 A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 25 34 012.9	30.7.76	R. Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	63 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO8G	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MEDIOS DE REVESTIMIENTO ENDU RECIBLES A BASE DE RESINAS INSATURADAS Y NITROGENADAS DE POLIEPOXI DO.

71 SOLICITANTE (ES)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Dr. Hans-Joachim Traenckner., Dr. Karl Fuhr, Chem., Dr. Hans Jürgen Rosenkranz., Dr. Manfred Patheiger., Dr. Hans Rudolph

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La invención se refiere a nuevas resinas insaturadas y nitrogenadas de poliepóxidos, compuestos conteniendo aminohipógeno, ácido (met)acrílico así como mínimo un ácido mono o dicarboxílico alifático saturado, cicloalifático o aromático, que se emplean como tales o en combinación con monómeros copolimerizables y/o, en caso dado después de agregar agentes auxiliares, como medios de revestimiento secadores al aire o endurecibles a temperatura más elevada o endurecibles por irradiación.

La reacción de glicidiléteres del bisfenol A con ácido acrílico conduce a productos resinosos que por su contenido en grupos vinilo están capacitados a reticular mediante una polimerización radical. Tales sistemas se describen, por ejemplo, en la patente británica 1 006 587 o en la patente US 3 317 465. Las soluciones de estos productos de reacción en monómeros de vinilo, tales como ésteres del ácido acrílico o metacrílico, o también estireno, se emplean como resinas de colada que se aprecian especialmente por su buena estabilidad a la saponificación.

El endurecimiento de estos productos se efectúa, como en las soluciones estirénicas de resinas de poliéster insaturadas, mediante adición de peróxidos orgánicos y, en caso dado, aceleradores, tales como, por ejemplo, sales de cobalto.

También se conoce el dotar los productos de reacción de resinas epóxido y ácido acrílico, disueltos en ésteres de ácido acrílico, de un fotoiniciador y endurecer por la actuación de rayos ultravioleta. Estos productos se emplean, como descrito en la publicación alemana 2 126 419, como masas de relleno dentales especiales.

Sin embargo, si se intenta emplear tales sistemas como masas de revestimiento en capas delgadas endurecedoras bajo

luz ultravioleta se aprecia que su velocidad de reticulación, especialmente en presencia del oxígeno del aire, es demasiado reducida para su empleo en la práctica. Generalmente mantienen las capas delgadas de estas masas una superficie demasiado pegajosa. Sólo cuando estas resinas se mezclan con comonomeros polifuncionales, por ejemplo, con ésteres del ácido poliacrílico de alcoholes polivalentes a materiales de revestimiento endurecedores bajo luz ultravioleta presentan, siempre que su viscosidad se mantenga dentro de la magnitud de algunos 100 de Poise, una reactividad que evita la influencia inhibidora del oxígeno del aire.

Un ulterior aumento de la reactividad se logra mediante la adición de aminas terciarias. Solamente así resulta posible una amplia utilización como aglutinantes para tintas de estampación endurecedoras bajo luz ultravioleta y como laca para el papel (véase la publicación alemana DOS 23 49 979).

Estos materiales de revestimiento endurecedores bajo luz ultravioleta antes mencionados, según la publicación alemana DOS 2 349 979, sobrepasan en su reactividad a los poliésteres insaturados, libres de monómeros, conocidos por la publicación alemana DOS 2 221 335, y que se pueden endurecer en capas delgadas de hasta 50 u en presencia de fotoiniciadores por luz ultravioleta. Tienen éstos, sin embargo, la desventaja de que con una reacción incompleta de la función epóxido con ácido acrílico se obtienen masas de resina que no son estables en su viscosidad durante el almacenamiento. Por otra parte, las películas endurecidas, con una reacción total, resultan demasiado frágiles debido al alto grado de reticulación.

El cometido de la presente invención era, por lo tanto, desarrollar una resina altamente reactiva (aglutinante) para re-

vestimientos endurecibles por luz ultravioleta o endurecibles por otros rayos, que con una reactividad óptima no presentase ningún aumento de la viscosidad durante el almacenamiento y que después del endurecimiento presentase buenas propiedades técnicas de laca. Para ello se han de modificar los sistemas de los productos de reacción de poliepóxidos y ácido (met)acrílico, de manera que también en capas delgadas endurezcan en presencia de fotoiniciadores en la misma magnitud como los poliésteres insaturados conocidos o, de ser posible, en tiempos aún más breves bajo luz ultravioleta u otros rayos energéticos, tales como rayos de electrones. En caso dado, se deberán poder emplear simultáneamente ulteriores monómeros copolimerizables. Finalmente, los nuevos sistemas se han de poder endurecer además también sin la actuación de luz ultravioleta u otra radiación energética, tal como radiación de electrones, en presencia de sustancias suministradoras de radicales a temperatura ambiente o temperatura más elevada.

Este cometido se solucionó haciendo reaccionar los poliepóxidos primeramente con compuestos conteniendo aminohidrógeno, a continuación con ácido (met)acrílico y finalmente con un ácido carboxílico alifático, cicloalifático o aromático en tales proporciones, de manera que se consuman como mínimo un 80 %, preferentemente como mínimo un 90 % de los grupos epóxido originalmente existentes.

Objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención del aglutinante contenido en los medios de revestimiento, es decir, de los productos de reacción de como mínimo un poliepóxido con compuestos conteniendo más de un grupo 1,2-epóxido por molécula y aminohidrógeno así como grupos carboxilo, caracterizado porque los grupos epóxido del poliepóxido se hacen reaccionar

a) con 0,01 - 0,5 equivalentes de NH, referido a 1 equivalente de epóxido, amoníaco, o una amina alifática o cicloalifática, primaria o secundaria, o de un ácido aminocarboxílico, o de una mezcla de los compuestos de nitrógeno antes mencionados, y a
5 continuación

b) con 0,40 - 0,90 equivalentes de carboxilo, referido a 1 equivalente epóxido del ácido acrílico o metacrílico o de una mezcla de ácido acrílico y metacrílico, así como a continuación

c) con 0,09 - 0,50 equivalentes de carboxilo, referido a un grupo epóxido de un ácido carboxílico saturado, de un ácido carboxílico cicloalifático o de un ácido carboxílico aromático,
10 de manera que como mínimo un 80 % de los grupos epóxido originalmente existentes queden reaccionados por estas 3 etapas parciales.

15 Preferentemente se emplean por 1 equivalente de epóxido del poliepóxido 0,01 - 0,30 equivalentes NH del componente indicado bajo a), con 0,40 - 0,60 equivalentes carboxilo del componente mencionado bajo b) y 0,10 - 0,5 equivalentes carboxilo del componente indicado bajo c), de manera que se consuman
20 como mínimo un 90 % de los grupos epóxido originalmente existentes en el poliepóxido.

Bajo poliepóxidos se entienden en la presente invención los compuestos que contienen más de un grupo 1,2-epóxido (preferentemente grupo 2,3-epoxipropilo) por molécula, preferentemente 1,6 a 6, especialmente 1,6 a 3 grupos epóxido. Además,
25 un equivalente epóxido significa la cantidad de un epóxido en gramos que contiene un grupo 1,2-epóxido.

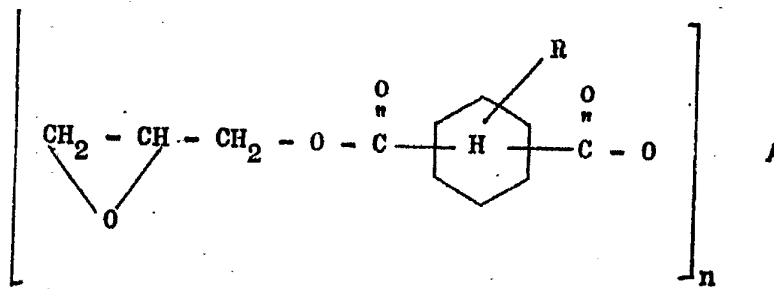
Los compuestos poliepóxido a emplear pueden ser poliglicidiléteres de fenoles polivalentes, por ejemplo, de pirocatequina, resorcina, hidroquinona, de 4,4'-dihidroxidifenilmetano,
30

de 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilmetano, de 4,4'-dihidroxi-
difenildimetilmetano (bisfenol A), de 4,4'-dihidroxi-
metano, de 4,4'-dihidroxi-
3,3'-dimetildifenilpropano, de 4,4'-dihidroxi-
5 dihidroxidifenilsulfona, de tris-(4-hidroxifenil)-metano, de
los productos de cloración y bromación de los difenoles anterior-
mente mencionados, especialmente de bisfenol A; de novolacas
(es decir, de los productos de reacción de fenoles mono- o poli-
valentes con aldehidos, especialmente formaldehido, en presencia
10 de catalizadores ácidos); de difenoles, que se obtienen por es-
terificación de 2 moles de la sal sódica de un ácido oxicarboxí-
lico aromático con un mol de un dihalógeno-alcano o dihalógeno-
dialquiléter, o por esterificación de 2 moles de un ácido oxi-
carboxílico aromático con un mol de polialquilenéter, tal como
15 tetraetilenglicol (véase patente británica 1 017 612); de poli-
fenoles, que se obtienen por condensación de fenoles y halógeno-
parafinas de cadena larga, conteniendo como mínimo 2 átomos de
halógeno (véase patente británica 1 024 288).

Además sean mencionados los glicidiléteres de alcoholes
20 polivalentes, por ejemplo, sobre propandiol-1,2, butandiol-1,4,
butendiol-1,4, hexandiol-1,6, neopentilglicol, glicerina,
trimetilolpropano, pentaeritrita y polietilenglicoles. Son de
ulterior interés el isocianurato de triglicidilo, N,N'-diepoxi-
propiloxamida, poliglicidiltioéteres de tioles polivalentes,
25 tales como, por ejemplo, de bismercaptometilbenceno, diglicidil-
trimetilentrisulfona.

Además entran en consideración: los glicidilésteres
de ácidos carboxílicos polivalentes, aromáticos, alifáticos y
cicloalifáticos, por ejemplo, ftalato de diglicidilo, isoftalato
30 de diglicidilo, tereftalato de diglicidilo, tetrahidroftalato
de diglicidilo, adipato de diglicidilo, hexahidroftalato de di-

glicídilo, que en caso dado pueden estar sustituidos por grupos metilo, y los glicidilésteres de los productos de reacción de 1 mol de un anhídrido de ácido dicarboxílico aromático o cicloalifático y 1/2 mol de un diol o bien 1/n moles de un poliol con n grupos hidroxilo, tal como el éster del ácido glicidilcarboxílico de fórmula general



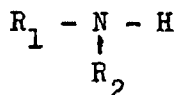
donde A significa un resto como mínimo divalente de un hidrocarburo alifático, en caso dado interrumpido por oxígeno y/o anillos cicloalifáticos, o el resto divalente de un hidrocarburo cicloalifático, R significa hidrógeno o restos alquilo con 1-3 átomos de carbono y n representa un número entre 2 y 6, o las mezclas de los ésteres de ácido glicidilcarboxílico de la fórmula general arriba indicada (véase patente británica 1 220 702).

Preferentemente se emplean para el procedimiento de la presente invención los siguientes compuestos poliepóxido o sus mezclas: poliglicidiléteres de fenoles polivalentes, especialmente de bisfenol A; ftalato de diglicidilo, isoftalato de diglicidilo, tereftalato de diglicidilo, poliglicidilésteres de ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos, especialmente hexahidroftalato de diglicidilo, y poliepóxidos del producto de reacción de n moles de anhídrido de ácido hexahidroftálico y/o anhídrido de ácido ftálico y 1 mol de 1,1,1-trimetilolpropano, poliepóxidos de un producto de esterificación de 2 moles de ácido p-hidroxibenzóico y 1 mol de tetraetilenglicol con ulterior reac-

ción con epiclorohidrina.

Tienen especial preferencia el bisfenol A-poliglicidil éter.

5 Para el procedimiento de la presente invención se emplean uno o varios compuestos nitrógeno de fórmula



10 En esta fórmula significa R_1 hidrógeno; C_1-C_{18} -alquilo, preferentemente C_1-C_6 -alquilo; hidroxialquilo con 2-18, preferentemente 2-4 átomos de carbono en el grupo alquilo; β -alcoxialquilo con 2-18, preferentemente 2-4 átomos de carbono en el grupo alquilo y 1-4 átomos de carbono en el resto alcoxi; β -alcoxi-carbonilalquilo con 2-18, preferentemente 2-4 átomos de carbono en el alquilo y 1-4 átomos de carbono en el resto alcoxi; β -cianoalquilo con 1-18, preferentemente 2-6 átomos de carbono en el resto alquilo; N-dialquilaminoalquilo con 1-12, preferentemente 2-4 átomos de carbono en el resto alquilo y 1-4 átomos de carbono en el grupo N-alquilamino; R_2 tiene el mismo significado como R_1 y significa, además, carboxialquilo con 1 a 6 átomos de carbono en el resto alquilo, así como aminoalquilo con 2-6 átomos de carbono en el resto alquilo, o un grupo aminoalquilo interrumpido por uno o varios grupos NH o $N-CH_3$; además, R_1 y R_2 junto con el átomo de nitrógeno significan un anillo piperidino o pirrolidino. Los grupos alquilo pueden ser lineales o estar ramificados.

25 Tienen preferencia los compuestos en los cuales R_1 o bien R_2 significan hidrógeno, alquilo y β -hidroxialquilo, carboxialquilo y aminoalquilo.

En detalle, sean mencionados los siguientes compuestos:

amoníaco, metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, n-propilamina, di-n-propilamina, isopropilamina, diisopropilamina, n-butilamina, di-n-butilamina, metilpropilamina, etilmetilamina, butilmetilamina, etilbutilamina, sec.butilamina, isobutilamina, diisobutilamina, terc.butilamina, di-terc.butilamina, n-amilamina, metilisoamilamina, ciclohexilamina, diciclohexilamina, metilciclohexilamina, etilciclohexilamina, propilciclohexilamina, ciclopentilamina, diciclopentilamina, ciclopentilmetilamina, pirrolidina, piperidina, etanolamina, 3-aminopropanol-1, 1-aminopropanol-2, N-metiletanolamina, N-feniletanolamina, 1-aminobutanol-3, N-ciclohexiletanolamina, N-dodeciletanolamina, N-ciclohexilisopropilamina, dietanolamina, diisopropanolamina, 2-amino-2-metilpropandiol-3, N,N-dimetiletilediamina, N,N-dietiletilediamina, N-trimetiletilediamina, N-trietiletilediamina, ácido aminoacético, ácido ξ -aminocapróico, etilediamina, butilediaminas, hexametediamina, dietilentriamina, trietilentetramina, etc.

En especial se emplean: amoníaco, etanolamina, dietanolamina, 1-aminopropanol-2 (= isopropanolamina), diisopropanolamina, dimetilamina, dietilamina, dibutilamina, metilamina, etilamina, butilamina(s), ácido ξ -aminocapróico, hexametediamina.

Por 1 equivalente epóxido se emplean 0,01 hasta 0,5, preferentemente 0,01 hasta 0,3 equivalentes NH de amoníaco o de las aminas indicadas o de ácido aminocarboxílico. Bajo equivalente NH se entiende la cantidad en amoníaco o amina en gramos que está contenida en un gramo-átomo de hidrógeno ligado a nitrógeno.

La reacción de los compuestos de nitrógeno con los poliepóxidos se puede realizar de distintas formas, por ejemplo,

5 en sustancia o en un disolvente inerte, tal como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, sec.butanol, terc.butanol, ciclohexanol, 2-hexanol-1, benceno, xileno, tolueno, hexano, heptano, octano, isooctano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclopentanona, ciclohexanona, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de n-butilo, cloroformo, tetraclorocarbono, tricloroetano, dicloroetano, tetracloroetano y clorobenceno. La reacción se puede realizar fácilmente a temperaturas entre 20-90°C, preferentemente entre 10 40 y 90°C. En casos excepcionales se pueden sobrepasar estas temperaturas tanto hacia arriba como también hacia abajo.

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

20 Seguido a la reacción de los poliepóxidos con los compuestos de nitrógeno se efectúa la reacción con ácido acrílico y/o ácido metacrílico. Aquí se emplean por 1 equivalente epóxido 0,4 - 0,9, preferentemente 0,4 hasta 0,6 equivalentes carboxilo de ácido (met)acrílico.

Bajo 1 equivalente carboxilo se entiende la cantidad de ácido carboxílico en gramos que están contenidos en un gramo-mol de grupos carboxilo.

25 La adición del ácido acrílico y/o metacrílico a los poliepóxidos reaccionados con amoníaco y/o las aminas se efectúa según métodos conocidos, por ejemplo, según el procedimiento de la patente US 3 301 743 o US 2 824 851, en sustancia o en disolventes, tal y como se ha mencionado para la reacción de los poliepóxidos con los compuestos de nitrógeno. Si se desea, se 30 puede realizar la adición del ácido (met)acrílico en presencia de aproximadamente un 0,01 - 3 % en peso, referido al epóxido de

partida, de catalizadores, tales como terc.aminas, hidróxidos alcalinos, sales alcalinas de ácidos carboxílicos orgánicos, mercaptanos, sulfuros dialquílicos, sulfuros bis-hidroalquílicos, compuestos de sulfonio, compuestos de fosfonio, fosfinas, 5 arsinas o estibinas. Han demostrado ser convenientes temperaturas de reacción entre 40 y 90°C que, sin embargo, en casos especiales se pueden sobrepasar hacia arriba y hacia abajo.

Como continuación a la reacción de los poliepóxidos con ácido acrílico y/o metacrílico se hacen reaccionar los grupos epóxido aún existentes con 0,09 - 0,50 equivalentes de carboxilo, preferentemente 0,1 hasta 0,5 equivalentes de carboxilo, referido a un equivalente epóxido, de un ácido mono- o dicarboxílico saturado, alifático, cicloalifático o aromático. Tienen preferencia los ácidos mono- y dicarboxílicos alifáticos saturados. 15

Después de las tres etapas del procedimiento 1) reacción del poliepóxido con aminas, 2) reacción con ácido (met)acrílico y 3) reacción con los ácidos carboxílicos saturados alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos se han reaccionado como 20 mínimo un 80 % de los grupos epóxido originalmente existentes, preferentemente como mínimo un 90 %. La adición de los ácidos carboxílicos saturados, alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos se puede efectuar bajo las mismas condiciones como se han indicado para la reacción con ácido (met)acrílico.

Como ácidos mono- y dicarboxílicos alifáticos saturados entran en consideración aquéllos con 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente 2 a 9 átomos de carbono. Los ácidos mono- y dicarboxílicos cicloalifáticos y aromáticos poseen 6 a 20 átomos de carbono, preferentemente 7 a 12 átomos de carbono. 25

Como ejemplos sean mencionados: ácido fórmico, ácido 30

acético, ácido propiónico, ácidos butíricos, ácido valeriánico y sus isómeros, ácido caprílico y sus isómeros, ácido oenántico y sus isómeros, ácido caprílico y sus isómeros, ácido pelargónico y sus isómeros, por ejemplo, ácido 2-etilhexancarboxílico, 5 ácido laurínico y sus isómeros, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido ciclopentancarboxílico, ácido hexahidrobencéico, ácido hexahidroftálico, ácido metilhexahidroftálico, ácido benzéico, ácidos toluencarboxílicos, ácido ftálico, el 10 producto de reacción de 1 mol de sal dialcalina de bisfenol-A y 2 moles de ácido cloroacético, etc.

Para proteger los productos de reacción polimerizables según la presente invención de una polimerización prematura indeseada se recomienda agregar ya durante su preparación un 15 0,001 - 0,1 % en peso, referido a la mezcla total, de inhibidores de la polimerización o de antioxidantes.

Agentes auxiliares adecuados de esta clase son, por ejemplo, los fenoles y los derivados fenólicos, preferentemente los fenoles estéricamente impedidos, que en ambas posiciones 20 o con respecto al grupo hidroxilo contienen sustituyentes alquilo con 1 - 6 átomos de carbono, aminas, preferentemente acrilaminas secundarias y sus derivados, quinonas, sales de cobre-I de ácidos orgánicos o compuestos de adición de haluros de cobre(I) con fosfitos.

Sean mencionados: 4,4'-bis-(2,6-di-terc.butilfenol), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc.butil-4-hidroxi-bencil)-benceno, 4,4'-butiliden-bis-(6-terc.butil-m-cresol), 3,5-di-terc.butil-4-hidroxi-bencil-fosfonato de dietilo, N,N'-bis-(β -naftil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis-(1-metilheptil)-p-fenilendia- 30 mina, fenil- β -naftilamina, 4,4'-bis-(α , α -dimetilbencil)-difenilamina, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc.butil-4-hidroxi-hidrocina-

moil)-hexahidro-s-triazina, hidroquinona, p-benzoquinona, 2,5-di-terc.butilquinona, toluhidroquinona, p-terc.butilpirocatequina, 3-metilpirocatequina, 4-etilpirocatequina, cloranilo, naftoquinona, naftenato de cobre, octoato de cobre, Cu(I)Cl/tri-
5 fenilfosfito, Cu(I)Cl/trimetilfosfito, Cu(I)Cl/triscloroetilfosfito, Cu(I)Cl/tripropilfosfito, p-nitrosodimetilanilina.

Otros estabilizadores adecuados se describen en "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), 4ª edición, tomo XIV/1, páginas 433-452, 756, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
10 1961. Muy adecuado es, por ejemplo, la p-benzoquinona y/o hidroquinonmonometiléter en una concentración de 0,001 hasta 0,05 % en peso, referido a la mezcla total.

Los productos de reacción de la presente invención se pueden emplear parcialmente sin la adición de monómeros copolimerizables o disolventes. Como en la mayoría de los casos
15 se trata, sin embargo, de productos de alta viscosidad, se recomienda mezclarlos con monómeros copolimerizables para obtener unas viscosidades aptas para la elaboración y/o variar las propiedades de los productos de endurecimiento.

20 Monómeros adecuados son:

- 1) Los ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico con monoalcoholes alifáticos C_1-C_8 , cicloalifáticos C_5-C_6 , aralifáticos C_7-C_8 , por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de metil-
25 hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, y los correspondientes ésteres de ácido metacrílico; acrilato de ciclopentilo, acrilato de ciclohexilo o los correspondientes ésteres del ácido metacrílico; acrilato de bencilo, acrilato de β -feniletilo y los correspondientes ésteres del ácido metacrílico;
- 30 2) los ésteres hidroxialquílicos del ácido acrílico o metacrílico

co con 2-4 átomos de carbono en el componente alcohol, tal como acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxibutilo, acrilato de 4-hidroxibutilo o los correspondientes ésteres del
5 ácido metacrílico;

3) los di- y poliacrilatos así como di- y polimetacrilatos de glicoles con 2 a 6 átomos de carbono y polioles con 3-4 grupos hidroxilo y 3 a 6 átomos de carbono, tal como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de propandiol-1,3, diacrilato de butandiol-1,4, diacrilato de hexandiol-1,6, triacrilato de trimetilolpropano, tri- y tetraacrilato de pentaeritrita, así como los correspondientes metacrilatos, además los di(met)-acrilatos de poliéter-glicoles del glicol, propandiol-1,3, butandiol-1,4;
10

4) los compuestos aromáticos de vinilo y divinilo, tales como estireno, metilestireno y divinilbenceno;
15

5) N-metilolacrilamida o N-metilolmetacrilamida, así como los correspondientes N-metilolalquiléteres con 1-4 átomos de carbono en el grupo alquiléter o bien los correspondientes N-metilolaliléteres, especialmente N-metoximetil(met)acrilamida, N-butoximetil(met)acrilamida y N-aliloximetil(met)acrilamida;
20

6) vinilalquiléteres con 1-4 átomos de carbono en el grupo alquilo, tal como vinilmetiléter, viniletiléter, vinilpropiléter, vinilbutiléter;

7) mono(met)acrilato de trimetilolpropandialiléter, vinilpiridina, N-vinilcarbazol, fosfato trialílico, isocianurato trialílico y otros.
25

También se pueden emplear mezclas de uno o varios de los monómeros anteriormente mencionados. Los aditivos ascienden aproximadamente a un 5-65 % en peso, preferentemente 20-40 % en peso, referido a la mezcla de los productos de reacción de la
30

presente invención y monómeros adicionales.

Asimismo es posible ajustar una viscosidad adecuada mediante mezcla con disolventes inertes tales como acetato de butilo, acetato de etilo, etanol, isopropanol, butanol, acetona, 5 etilmetilcetona, dietilcetona, ciclohexano, ciclohexanona, ciclopentano, ciclopentanona, n-heptano, n-hexano, n-octano, isoctano, tolueno, xileno, cloruro metilénico, cloroformo, 1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano, 1,1,2-tricloroetano, tetra-
10 clorocarbono. Para obtener una viscosidad apta para la elaboración se pueden agregar un 5 hasta 50 % en peso, preferentemente un 20 hasta 40 % en peso de disolvente, referido a la mezcla del producto de reacción de la presente invención y disolvente.

Naturalmente también es posible emplear mezclas de 15 monómeros adicionales y disolventes dentro de las proporciones cuantitativas indicadas.

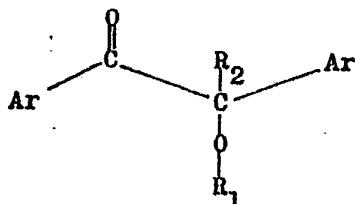
El endurecimiento de los productos de reacción de la presente invención, en caso dado en mezcla con otros monómeros copolimerizables se puede efectuar mediante irradiación energética, tal como luz ultravioleta, rayos de electrones, rayos gamma 20 o en presencia de sustancias suministradoras de radicales, tales como iniciadores de la polimerización térmicos.

Preferentemente se emplean los productos de reacción de la presente invención como masas de revestimiento endurecibles por luz ultravioleta consistiendo su ventaja especial en 25 que endurecen en tiempos muy breves. Para esta aplicación es necesaria la adición de fotoiniciadores. En caso dado se efectúa el endurecimiento en una atmósfera de gas inerte.

Como fotoiniciadores adecuados son todos los compuestos empleados generalmente, por ejemplo, benzofenona así como 30 en general los compuestos ceto aromáticos, que se derivan de la

benzofenona, tales como alquilbenzofenonas, benzofenonas halógenometiladas según la publicación alemana 1 949 010, cetona según Michlers, antrona, benzofenonas halogenadas. Foto-
5 iniciadores asimismo eficaces están representados por la antraquinona y numerosos de sus derivados, por ejemplo, -metilantraquinona, terc.butilantraquinona, terc.butilantraquinona y éster del ácido antraquinoncarboxílico, asimismo el oximéter según la publicación alemana DOS 1 795 089. Asimismo son adecuados la benzoina y su derivado, tal como según las publicaciones
10 alemanas DOS 1 769 168, 1 769 853, 1 769 854, 1 807 297, 1 807 301, 1 919 678 y la publicación alemana DAS 1 694 149.

Especialmente preferentes son en el endurecimiento de los productos de reacción de la presente invención, en caso
15 dado en presencia de ulteriores monómeros, la benzofenona y derivados benzoinicos de fórmula general



donde Ar es un resto aromático insustituído o sustituido por alquilo, alcoxi, halógeno; R₁ significa un resto alquilo de cadena recta o ramificada con (C₁-C₁₂), arilo tal como fenilo, cicloalquilo tal como ciclohexilo, tetrahidropiraniilo, 1-metoxi-
20 etilo; R₂ significa alcoxi con 1-6 átomos de carbono, alilo, bencilo, en caso dado sustituido por halógeno, o el resto -CH₂-CH₂-X, donde X significa CN, CONH₂, COOR₃ y R₃ significa H, alquilo inferior (C₁-C₁₀).

25 Preferentemente Ar significa fenilo, R₁ significa un

resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 - 4 átomos de carbono y R_2 significa alilo o el resto $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X}$, donde X significa CN y COOR_3 , donde R_3 representa C_1-C_4 -alquilo.

5 Compuestos adecuados de este tipo (véase la publicación alemana DOS 1 769 854) son, por ejemplo, los siguientes:

α -alilbenzoinmetiléter, α -alilbenzoinisopropiléter,
 α -alilbenzoinetiléter, α -alilbenzoinbutiléter, α -alilbenzoinpropiléter, α -alilbenzoinoctiléter, α -alilbenzoindodeciléter,
10 α -bencilbenzoinmetiléter, α -bencilbenzoinetiléter, α -bencilbenzoinpropiléter, α -bencilbenzoinbutiléter, α -(2-cianetil)-benzoinmetiléter, α -(2-cianetil)-benzoinetiléter, α -(2-cianetil)-benzoinpropiléter, α -(2-cianetil)-benzoinisopropiléter, α -(2-cianetil)-benzoinbutiléter, α -(2-cianetil)-benzoinisobutiléter, α -(2-cianetil)-benzoinhexiléter,
15 α -(2-cianetil)-benzoinoctiléter, α -(2-cianetil)-benzoindodeciléter, α -(2-cianetil)-benzoinisooctiléter, α -(2-carboxietil)-benzoinmetiléter, α -(2-carboxietil)-benzoinetiléter, α -(2-carboxietil)-benzoinpropiléter, α -(2-carboxietil)-benzoinisopropiléter, α -(2-carboxietil)-benzoinbutiléter, α -(2-carboxietil)-benzoinisobutiléter, α -(2-carboxietil)-benzoinhexiléter, α -(2-carboxietil)-benzoinoctiléter, α -(2-carboxietil)-benzoindodeciléter, α -(2-carboxietil)-benzoinisooctiléter, α -(2-carbometoxietil)-benzoinmetiléter, α -(2-carbometoxietil)-benzoinetiléter, α -(2-carbometoxietil)-benzoinpropiléter, α -(2-carbometoxietil)-benzoinisopropiléter, α -(2-carbometoxietil)-benzoinbutiléter,
20 α -(2-carbometoxietil)-benzoinisobutiléter, α -(2-carbometoxietil)-benzoinhexiléter, α -(2-carbometoxietil)-benzoinoctiléter, α -(2-carbometoxietil)-benzoindodeciléter, α -(2-carbometoxietil)-benzoinisooctiléter, α -(2-carbometoxietil)-benzoinmetiléter,
25 α -(2-carbometoxietil)-benzoinetiléter, α -(2-carbometoxietil)-benzoinpropiléter, α -(2-carbometoxietil)-benzoinisopropiléter, α -(2-carbometoxietil)-benzoinbutiléter, α -(2-carbometoxietil)-benzoinisobutiléter, α -(2-carbometoxietil)-benzoinhexiléter, α -(2-carbometoxietil)-benzoinoctiléter, α -(2-carbometoxietil)-benzoindodeciléter, α -(2-carbometoxietil)-benzoinisooctiléter, α -(2-carbometoxietil)-benzoinmetiléter,
30 α -(2-carbometoxietil)-benzoinetiléter, α -(2-carbometoxietil)-ben-

zoinpropiléter, α -(2-carboetoxietil)-benzoinisopropiléter,
 α -(2-carboetoxietil)-benzoinbutiléter, α -(2-carboetoxietil)-
benzoinisobutiléter, α -(2-carboetoxietil)-benzoinhexiléter,
 α -(2-carboetoxietil)-benzoinoctiléter, α -(2-carboetoxietil)-
5 benzoindodeciléter, α -(2-carboetoxietil)-benzoinisooctiléter,
 α -(2-carbopropoxietil)-benzoinmetiléter, α -(2-carbopropoxi-
etil)-benzoinetiléter, α -(2-carbopropoxietil)-benzoinpropiléter,
 α -(2-carbopropoxietil)-benzoinisopropiléter, α -(2-carbopropoxi-
etil)-benzoinbutiléter, α -(2-carbopropoxietil)-benzoinisobutil-
10 éter, α -(2-carbopropoxietil)-benzoinhexiléter, α -(2-carbopropoxi-
etil)-benzoinoctiléter, α -(2-carbopropoxietil)-benzoindodecil-
éter, α -(2-carbopropoxietil)-benzoinisooctiléter, α -(2-carbo-n-
butoxietil)-benzoinmetiléter, α -(2-carbo-n-butoxietil)-benzoin-
etiléter, α -(2-carbo-n-butoxietil)-benzoinpropiléter, α -(2-
15 carbo-n-butoxietil)-benzoinisopropiléter, α -(2-carbo-n-butoxi-
etil)-benzoinbutiléter, α -(2-carbo-n-butoxietil)-benzoinisobu-
tiléter, α -(2-carbo-n-butoxietil)-benzoinhexiléter, α -(2-carbo-
n-butoxietil)-benzoinoctiléter, α -(2-carbo-n-butoxietil)-ben-
zoindodeciléter, α -(2-carbo-n-butoxietil)-benzoinisooctiléter,
20 α -(2-carboisooctoxietil)-benzoinmetiléter, α -(2-carboisooctoxi-
etil)-benzoinetiléter, α -(2-carboisooctoxietil)-benzoinpropil-
éter, α -(2-carboisooctoxietil)-benzoinisopropiléter, α -(2-carbo-
isooctoxietil)-benzoinbutiléter, α -(2-carboisooctoxietil)-ben-
zoinisobutiléter, α -(2-carboisooctoxietil)-benzoinhexiléter,
25 α -(2-carboisooctoxietil)-benzoinoctiléter, α -(2-carboisooctoxi-
etil)-benzoindodeciléter, α -(2-carboisooctoxietil)-benzoinisoocti-
léter, α -(2-carbonamidoetil)-benzoinmetiléter, α -(2-cianetil)-
benzointetrahidropiraniléter, α -(2-cianetil)-benzoin-(1-metoxi-
etiléter), α -(2-carbometoxietil)-benzointetrahidropiraniléter,
30 α -(2-carboetoxietil)-benzoin-(1-metoxietiléter), α -(2-carbo-
n-butoxietil)-benzointetrahidropiraniléter, α -(2-carboisooctoxi-

etil)-benzointetrahidropiranyléter.

Mediante el empleo de estos derivados de benzoína α -sustituídos especiales como fotoiniciadores se logran obtener sorprendentemente mezclas endurecedoras bajo luz ultravioleta a base de éster de ácido acrílico polifuncionales que, con
5 máxima reactividad bajo los efectos de la luz ultravioleta, presentan una capacidad de almacenamiento prácticamente ilimitada bajo oscuridad.

El empleo de los derivados de benzoína, especialmente
10 de los benzoinéteres como fotoiniciadores ya es conocido y está descrito en la literatura con todo detalle (por ejemplo, H.-G. Heine, H.-J. Rosenkranz, H. Rudolph, Angew. Chemie 84, 1032 - 1036, 1972). También es conocido el hecho de que en el pasado se han realizado numerosos ensayos para mejorar la capacidad al
15 almacenamiento insatisfactoria de los sistemas compuestos de resinas polimerizables que contienen grupos vinilo, monómeros de vinilo y derivados de benzoína como fotoiniciadores mediante estabilizadores (véase la publicación alemana DAS 1 902 930) o mediante la selección de determinados derivados de benzoína.
20 Especialmente en el sistema hoy ampliamente empleado en la industria de las lacas, compuesto de resina de poliéster insaturada y estireno se pudo hallar mediante el empleo de benzoinéteres secundarios (véase la publicación alemana DAS 1 694 149) una solución satisfactoria del problema para la estabilidad en el al-
25 macenamiento bajo oscuridad. En el presente sistema de resinas altamente reactivos originan, sin embargo, ya en el plazo de pocas horas de almacenamiento a 60°C una gelificación total. Aquí se pueden obtener, por el contrario, mediante el empleo de benzoinéteres α -sustituídos unas mezclas absolutamente estables
30 al almacenamiento.

Los derivados de benzoína α -sustituídos no producen

además al ser empleadas en capas delgadas (2 - 20 μ) prácticamente ningún descoloreamiento. Las masas endurecedoras bajo luz ultravioleta así obtenidas son, por lo tanto, especialmente adecuadas para cualquier recubrimiento de papel, maderas claras y materiales sintéticos.

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

Frecuentemente puede ser ventajoso, bien sea para mejorar las propiedades formadoras de película de las resinas de masa o para obtener una superficie resistente a los arañazos de las capas, emplear ulteriores aditivos. Así es, sin más, posible una mezcla con otros tipos de resina, por ejemplo, con poliésteres saturados o insaturados.

Preferentemente se emplean las resinas en cantidades de un 1 - 50 % en peso, referido a los componentes polimerizables. Fundamentalmente se debieran emplear simultáneamente, sin embargo, sólo aquellas resinas y limitar su cantidad, de manera que no se presente ninguna influenciación de la reactividad. Resinas de laca adecuadas, usuales en la industria de las lacas, se mencionan en las tablas de materias primas para lacas de E. Karsten, 5ª edición, Curt R. Vincentz Verlag, Hannover, 1972, páginas 74-106, 195-258, 267-293, 335-347, 357-366.

Aditivos ventajosos que pueden conducir a un ulterior incremento de la reactividad son determinadas aminas terciarias, tales como, por ejemplo, trietilamina y trietanolamina. De efi-

5 cacia similar es la adición de compuestos de mercapto, tales como dodecilmercaptano, éster de ácido tioglicólico, tiofenol o mercaptoetanol. Las mencionadas sustancias se emplean preferentemente en cantidades de un 0 a 5 % en peso, referido a los componentes polimerizables.

10 Como fuentes de irradiación para la realización de la fotopolimerización se pueden emplear irradiadores artificiales cuya emisión se encuentre en la zona entre 2500 y 5000 Å, preferentemente 3000 - 4000 Å. Resultan ventajosas las lámparas de vapor de mercurio, de xenon y de tungsteno, especialmente los irradiadores de alta presión de mercurio.

15 Por regla general, se pueden endurecer capas de los productos de reacción de la presente invención con un espesor entre 1 µm y 0,1 mm ($1 \mu\text{m} = 10^{-3} \text{mm}$) en menos de 1 segundo a una película si se irradian con la luz de una lámpara de alta presión de mercurio separada a unos 8 cm, por ejemplo, del tipo HTQ-7 de la firma Philips.

20 Si se emplean materiales de carga en la utilización de las masas de resina de la presente invención como revestimientos endurecedores bajo luz ultravioleta, entonces su empleo estará limitado a aquéllas que por su comportamiento de absorción no perturben el proceso de polimerización. Por ejemplo, se pueden emplear talco, espato pesado, creta, yeso, ácido silícico, amianto molturado y espato ligero como materiales de carga permeables a la luz, en capas muy delgadas se puede emplear también
25 TiO_2 . Si el endurecimiento se realiza por iniciadores térmicos o por irradiación energética, por ejemplo, irradiación de electrones o rayos gamma, entonces, en principio, se pueden emplear todos los materiales de carga, pigmentos y materiales de refuerzo tal y como se utilizan generalmente en la química de las lacas.
30

Si las resinas de la presente invención se endurecen en presencia de 0,1 a 10,0 % en peso, referido a los componentes polimerizables, de iniciadores de la polimerización térmica, entonces los espesores de capa pueden ascender desde un 1 um hasta 1 mm.

Iniciadores de la polimerización térmicos adecuados son, por ejemplo, los peróxidos diacíclicos, tales como peróxido de diacetilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de di-p-clorobenzoilo, peróxido de dilauroilo, peroxiésteres, tales como terc.butilperoxidicarbonato, peróxidos alquílicos, tales como bis-(terc.butilperoxibutano), peróxido dicumílico, peróxido terc.butilcumílico, hidroperóxidos, tales como hidroperóxidos, tales como hidroperóxido de cumol, hidroperóxido de terc.butilo, peróxidos de cetona, tales como hidroperóxido de ciclohexanona, hidroperóxido de metiletilcetona, peróxido de acetilacetona o dinitrilo de ácido azodisobutírico. Frecuentemente es ventajoso agregarles a los iniciadores de la polimerización térmica aceleradores, tales como aminas aromáticas, sales de cobalto o vanadio de ácidos orgánicos.

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

La aplicación de los medios de revestimiento sobre sustratos adecuados se puede realizar mediante métodos usuales en la industria de la laca, tal como pulverización, con roñillo, rasqueta, impresión, inmersión, inundación, a brocha, con pincel, etc.

Sustratos adecuados son el papel, cartón, cuero, ma-

dera, materiales sintéticos, textiles, materiales cerámicos, metales, preferentemente el papel y el cartón así como la madera y el metal. Como los medios de revestimiento endurecen bajo la luz ultravioleta en fracciones de segundo hasta pocos segundos a
5 películas con excelentes propiedades mecánicas, es, por ejemplo, posible adaptar un proceso de recubrimiento de papel a las velocidades de elaboración usuales en el ramo de la impresión.

Las viscosidades indicadas en los ejemplos se midieron en la copa DIN-4 (tobera de 4 mm) según DIN 53 211 y están de-
10 terminadas por el tiempo de salida señalado en segundos. Los porcentajes se refieren al peso, siempre que no se indique otra cosa.

Ejemplo 1:

6800 g de bisfenol A-bisglicidéter (equivalente epóxi-
15 do 190) se calientan a 60°C en un matraz de 3 cuellos de 10 l de capacidad, dotado de agitador, embudo goteador y refrigerador de reflujo. A esta temperatura se introdujeron 42,5 g (2,5 moles) de amoníaco gaseoso en el transcurso de 20 horas en la solución de reacción. A continuación se agregaron 68,4 g de tiodiglicol
20 (catalizador) y en el transcurso de 2 horas 1386 g (19,25 moles) de ácido acrílico a 60°C y, a continuación, se gotearon en el transcurso de 30 minutos 340 g (5,66 moles) de ácido acético. Se siguió agitando a 60°C hasta alcanzar un índice de acidez
25 de 0 (titración con n/10 NaOH/azul de bromo timol), se estabilizó con un 0,05 % en peso de p-metoxifenol, referido a la resina obtenida, y después se enfrió a temperatura ambiente.

95 partes en peso de la resina así obtenida se mezclan con 5 partes en peso de benzofenona y 55 partes en peso de acetato de etilo o bien 65 partes en peso de acetato de butilo. Las
30 lacas obtenidas, endurecibles por rayos ultravioleta, presentan

en la copa DIN 4 mm un tiempo de salida de 20 segundos.

5 Con un revestidor de mano de 15 μ m se aplica sobre
papel (peso 80 g/m^2) y cartón (peso 350 g/m^2). El endurecimiento
se efectúa prácticamente sin y después de un tiempo de ventila-
10 ción de 60 segundos, y esto por el procedimiento de paso conti-
nuo por debajo de rayos de alta presión de vapor de mercurio
del tipo Philips HTQ 7 (potencia: 30 Watt/cm longitud de irradiador;
4 unidades) o del tipo Hanovia (potencia: 80 Watt/cm de
longitud de irradiador; 1 unidad) en carcasas reflectores corres-
pondientes, con una separación de los irradiadores de las super-
ficies lacadas de 10 cm.

En la tabla 1 se indican las velocidades de cinta bajo
las cuales se alcanza un lacado libre de pegajosidad y resistent-
e a los disolventes.

15

Tabla 1

	Disolvente en la laca	Duración de la ventilación [seg]	Velocidad de la cinta para el secado en m/min bajo	
			1 Hanovia ó 4 Philips HTQ 7 sobre papel	sobre cartón
20	Acetato de etilo	10	40	25
	Acetato de butilo	10	30	20
25	Acetato de etilo	60	60	40
	acetato de butilo	60	50	30

Los lacados tienen un espesor de capa seca de 8-10 μ m y tienen alto brillo, son incoloras y no amarillean.

Ejemplo 2:

A la laca obtenida según el ejemplo 1 con acetato de etilo como disolvente se le agregan adicionalmente 95 partes en peso de resina y 5 partes en peso de benzofenona-1 o bien 5 partes en peso de trietanolamina. La aplicación y el endurecimiento se efectúan prácticamente sin ventilación, como descrito en el ejemplo 1.

En la tabla 2 se indican las velocidades de cinta, bajo las cuales se alcanzan lacados libres de pegajosidad y resistentes a los disolventes.

Tabla 2

Adición de trietanolamina, partes en peso por 1000 partes en peso de resina (endurecedora bajo UV)	Velocidad de la cinta para el secado en m/min bajo 1 Hanovia ó 4 Philips HTQ 7 sobre papel		sobre cartón
	1	45	
5	60		40

Ejemplo 3:

La resina obtenida según el ejemplo 1 se mezcla con varias cantidades de ésteres de ácido acrílico tales como butandiol-1,4-diacrilato (A), hexandiol-1,6-di-acrilato (B), neopentilglicol-di-acrilato (C) y trimetilolpropan-tri-acrilato (D) así como 95 partes en peso de estas mezclas con 5 partes en peso de benzofenona. Con acetato de etilo se ajusta a un tiempo de salida de 20 segundos en la copa DIN de 4 mm.

La aplicación sobre papel y el endurecimiento (prácticamente sin y parcialmente con una ventilación durante 60 segundos) se efectúa como descrito en el ejemplo 1.

En la tabla 3 se indican las velocidades de banda, bajo

las cuales se alcanzan lacados libres de pegajosidad y resisten-
tes a los disolventes.

Tabla 3

	Denomina- ción del acri- lato	Canti- dad de acri- lato, partes en pe- so	Resi- na se- gún el ejem- plo 1, par- tes en peso	Dura- ción de la venti- lación [seg.]	Canti- dad de aceta- to de etilo, partes en pe- so	Velocidad de la bin- ta. bajo 1 Hanovia ó 4 Philips HTQ 7 [m/min]
5	A	19	76	10	30	30
	A	19	76	60	30	35
10	A	33	57	10	15	25
	A	47,5	47,5	10	8	15
	B	19	76	10	40	35
	B	19	76	60	40	40
	B	38	57	10	20	25
20	B	47,5	47,5	10	10	15
	C	19	76	10	40	35
	C	19	76	60	40	40
	C	38	57	10	20	25
	C	47,5	47,5	10	10	15
25	D	19	76	10	65	40
	D	19	76	60	65	45
	D	38	57	10	50	30
	D	47,5	47,5	10	40	15

Ejemplo 4:

30

Resinas obtenidas según el ejemplo se ajustan con can-
tidades distintas de ésteres de ácido acrílico tales como butan-

diol-1,4-bis-acrilato (A), hexandiol-1,6-bis-acrilato (B), neopentilglicol-bis-acrilato (C) y trimetilolpropan-tri-acrilato (D) a una viscosidad de 15-20 Pa.s. 95 partes en peso de estas mezclas se mezclan con 5 partes en peso de benzofenona.

5 La aplicación se efectúa sobre papel (peso 80 g/m²) mediante un cilindro de goma, después de que previamente sobre vidrio mediante laminación se logró sobre el cilindro de goma una capa más delgada del material de recubrimiento. El endurecimiento se efectúa como descrito en el ejemplo 1.

10 En la tabla 4 se indican las velocidades de cinta, bajo las cuales se logran lacados libres de pegajosidad y resistentes a los disolventes.

Tabla 4

15 Denominación del acrilato	Resina según el ejemplo 1 partes en peso	Cantidad del acrilato partes en peso	Velocidad de la cinta bajo 1 Hanovia ó 4 Philips HTQ 7 m/min
A	75	20	35
B	72	23	40
20 C	72	23	40
D	47,5	47,5	15

El espesor de la capa seca se encuentra en 2 - 3 μm.

25 Si al material de recubrimiento de 72 partes en peso de resina según el ejemplo 1 se le agregan 23 partes en peso de hexandiol-1,6-bis-acrilato, 5 partes en peso de benzofenona y 5 partes en peso de trietanolamina se puede aumentar la velocidad de la cinta a más de 60 m/minutos para lograr una superficie seca.

Ejemplo 4a:

En cada caso 72 partes en peso de una resina según el ejemplo 1 se mezclan con 23,0 partes en peso de hexandiol-1,6-diacrilato y con los fotoiniciadores mencionados en la tabla 5.

5 Estos preparados se estiran con un estirador de película con un ancho de intersticio de 500 μ m sobre placas de virutas recubiertas de papel y se determina la velocidad de cinta en procedimiento de paso hasta lograr un endurecimiento completo.

Tabla 5

10	Fotoiniciador empleado	Canti- dad %	Endurecimiento bajo l irradiador Hanovia (Po- tencia 80 Watt/velocidad de cinta $\sqrt{\text{m/min}}$
15	Acetofenona	2,5 5,0	2 2
	benzofenona	2,5 5,0	4 4
	metilbenzofenona	2,5 5,0	4 4
20	cloruro benzoilbenzánico	2,5 5,0	10 - 12 10 - 12
	benzoína	2,5 5,0	15 - 20 15 - 17
25	benzoinetiléter	2,5 5,0	15 - 20 15
	benzoinisopropiléter	2,5 5,0	15 - 17 15
	benzoin-terc.butiléter	2,5 5,0	15 15
30	α -hidroximetilbenzoína	2,5 5,0	20 - 25 20
	α -hidroximetilbenzoin- metiléter	2,5 5,0	30 - 35 30 - 35
	α -hidroximetilbenzoiniso- propiléter	2,5 5,0	30 - 35 30 - 35
	α -alilbenzoína	2,5 5,0	2 - 3 2 - 3
	α -alilbenzoinisopropiléter	2,5 5,0	2 - 3 2 - 3

Tabla 5

5	Fotoiniciador empleado	Canti- dad %	Endurecimiento bajo l irradiador Hanovia (Potencia 80 Watt/ve- locidad de cinta [m/min]
10	α -(β -cianetil)-benzoinetil- éter	2,5	30 - 35
		5,0	30 - 35
	bencildimetilcetal	2,5	25 - 30
		5,0	25 - 30
	bencildietilcetal	2,5	25 - 30
		5,0	25 - 30

Ejemplo 5:

15 6800 g de bisfenol A-bisglicidéter (equivalente epóxi-
do 190) se calientan a 55°C en un matraz de 3 cuellos de 10 l
de capacidad dotado de agitador, embudo goteador y refrigerador
de reflujo. A esta temperatura se agregan 116 g (1,00 moles) de
hexametildiamina durante un período de 3 horas. A continuación
se agregan 68,4 g de tiodiglicol (catalizador) y 1386 g
20 (19,2 moles) de ácido acrílico a 60°C en el transcurso de 2 ho-
ras y a continuación de esto se gotean 340 g (5,66 moles) de
ácido acético en el transcurso de 30 minutos. Se agita a esta
temperatura hasta alcanzar el índice de acidez 0 (n/10 NaOH/azul
de bromotimol). A continuación se estabiliza con 0,05 % en peso,
25 referido a la resina obtenida, de p-metoxifenol y después se en-
fría a temperatura ambiente.

30 95 partes en peso de la resina así obtenida se mezclan
con 5 partes en peso de benzofenona y 55 partes en peso de ace-
tato de etilo, obteniéndose una viscosidad de 20 segundos de
tiempo de salida en la copa DIN de 4 mm. Al aplicar la resina
con un revestidor de mano en un espesor de capa de 15 μ m sobre
papel según el ejemplo 1, se obtiene una reticulación bajo 4
irradiadores de alta presión de mercurio del tipo Philips HTQ 7

con una velocidad de cinta de 35 m/min (procedimiento de paso).

Ejemplo 6:

Según el ejemplo 1 se prepara una resina de los siguientes componentes:

- 5 6880 g de bisfenol A-bisglicidéter (equivalente epóxido 190)
42,5 g de amoníaco (2,5 moles)
1080 g de ácido acrílico (15 moles)
68,4 g de tiodiglicol
750 g de ácido acético (12,6 moles)

- 10 Después de haberse alcanzado el índice de acidez 0, se estabiliza a continuación con 0,05 % en peso de p-metoxifenol y se enfría a temperatura ambiente. 95 partes en peso de esta resina se mezclan con 5 partes en peso de benzofenona y se disuelven en 25 partes en peso de acetato de etilo, y presenta
15 una viscosidad de 20 segundos de tiempo de salida en la copa DIN de 4 mm. Al aplicar sobre papel como descrito bajo el ejemplo 1 se alcanza una reticulación total en el procedimiento de paso con una velocidad de cinta de 20 m/min.

Ejemplo 7:

- 20 6800 g de bisfenol A-bisglicidéter (equivalente epóxido 190) se calientan a 60°C en un matraz de 3 cuellos de 10 l de capacidad dotado de agitador, embudo goteador y refrigerador de reflujo. A esta temperatura se introducen 42,5 g (2,5 moles) de amoníaco gaseoso en el transcurso de 20 horas en la solución
25 de reacción. A continuación se agregan 68,4 g de tiodiglicol (catalizador) y 1386 g (19,25 moles) de ácido acrílico a 60°C y en el transcurso de 2 horas, y a continuación se gotean 480 g (8,0 moles) de ácido acético en el transcurso de 30 minutos.

Se sigue agitando a 60°C hasta alcanzar el índice de acidez 0 (titración con n/10 NaOH/azul de bromotimol), se estabiliza con 0,05 % en peso de p-metoxifenol y se enfría a temperatura ambiente.

5 Una mezcla de esta resina (95 partes en peso de resina y 5 partes en peso de benzofenona) en 55 partes en peso de acetato de etilo tiene una viscosidad de 20 segundos de tiempo de salida en la copa DIN de 4 mm. Una reticulación total según el ejemplo 1 se logró a una velocidad de cinta de 40 m/min.

10 Ejemplo 8a:

Se prepara una resina según el ejemplo 7 de los siguientes componentes de reacción:

6800 g de bisfenol A-bisglidéter (equivalente epoxi 190)

42,5 g de amoníaco (2,5 moles)

15 1386 g de ácido acrílico (19,6 moles)

68,4 g de tiodiglicol

1152 g de ácido etilhexánico (8,0 moles).

Después de haberse alcanzado un índice de acidez de 0, se estabiliza con 0,05 % en peso de p-metoxifenol y se enfría a temperatura ambiente.

20 Ejemplo 8b:

Se prepara una resina como se indica en el ejemplo 8a, con la diferencia de que en lugar de 1152 g de ácido 2-etilhexánico se emplean 584 g (4,0 moles) de ácido adípico.

25 Ejemplo 8c:

Se prepara una resina como indicado en el ejemplo 8a, con la diferencia de que en lugar de ácido etilhexánico se uti-

lizan 1024 g (8,0 moles) de ácido hexahidrobencóico.

Aplicación:

5 95 partes en peso de las resinas del ejemplo 8a, 8 b y 8c se mezclan en cada caso con 5 partes en peso de benzofenona y se disuelve en 55 partes en peso de acetato de etilo. Tienen entonces una viscosidad de aproximadamente 20 segundos de tiempo de salida en la copa DIN-4.

10 Aplicados sobre pliegos de papel como en el ejemplo 1 se logra una reticulación total en el procedimiento de paso bajo las siguientes velocidades de cinta: en la resina 8a y resina 8c con una velocidad de la cinta de 35 m/min y en la resina 8b con una velocidad de cinta de 40 m/min.

Ejemplo 9:

15 Según el ejemplo 7 se prepara una resina de los siguientes componentes:

6800 g de bisfenol A-bisglicidéter (equivalente epóxido 190)

327 g de ácido ξ -aminocapróico (2,5 moles)

1386 g de ácido acrílico (19,6 moles)

68,4 g de tiodiglicol

20 480 g de ácido acético (8 moles).

25 Después de alcanzarse el índice de acidez 0 (n/10 NaOH/azul de bromotimol) se estabiliza con 0,05 % en peso de p-metoxifenol y 95 partes en peso de la resina se disuelven en 57 partes en peso de acetato de etilo y se agregan 5 partes en peso de benzofenona. El preparado tiene una viscosidad de 20 segundos de tiempo de salida en la copa DIN de 4 mm. Aplicándola como descrito en el ejemplo 1 sobre pliegos de papel se obtienen bajo las condiciones usuales una velocidad de cinta de 40 m/min. en el procedimiento de paso.

Ejemplo 10:

Una laca según el ejemplo 1 con acetato de etilo como disolvente se aplica sobre un rodillo reticulado (reticulación 40) sobre una lámina de aluminio. El endurecimiento se efectúa prácticamente sin ventilación y esto por el procedimiento de paso bajo un irradiador de alta presión de vapor de mercurio del tipo Hanovia (potencia 80 Watt/cm de longitud de irradiador), el irradiador en la correspondiente carcasa reflectora, con una separación del irradiador de la superficie lacada de 10 cm.

Con una velocidad de banda de 60 m/min se logra un lacado libre de pegajosidad y de buena adhesión.

Ejemplo 11:

72 partes en peso de resina obtenida según el ejemplo 1 se mezclan con 23 partes en peso de hexandiol-1,6-diacrilato así como 5 partes en peso de benzofenona. La aplicación se efectúa sobre lámina de aluminio como indicado en el ejemplo 4, el endurecimiento como descrito en el ejemplo 10. Con una velocidad de cinta de 60 m/min se logra un lacado libre de pegajosidad de buena adhesión.

Ejemplo 12:

100 partes en peso de resina obtenida según el ejemplo 10 se mezclan con 150 partes en peso de dióxido de titanio. Con 50 partes en peso de acetato de butilo y 25 partes en peso de acetato de etilglicol se ajusta un tiempo de salida en la copa DIN de 4 mm de 100 segundos.

Con un revestidor manual de 15 um se aplica la laca sobre la lámina de aluminio. La ventilación y el endurecimiento se efectúan según el ejemplo 1.

Con una velocidad de cinta de 6 m/min se logra un lacado pigmentado libre de pegajosidad y de buena adhesión.

El espesor de la capa seca asciende a 9 - 10 μm .

5 Si por 100 partes en peso de laca se agregan 5 partes en peso de trietanolamina, se puede aumentar la velocidad de la cinta a 8 m/min.

Ejemplo 13:

10 72 partes en peso de la resina obtenida según el ejemplo 1 se mezclan con 23 partes en peso de hexandiol-1,6-di-acrilato, 5 partes en peso de benzofenona y 100 partes en peso de dióxido de titanio. La aplicación se efectúa con un rodillo de goma como en el ejemplo 4, el endurecimiento como descrito en el ejemplo 9.

15 Con una velocidad de cinta de 10 m/min se alcanza un lacado pigmentado libre de pegajosidad y de buena adhesión. El espesor de la capa seca es de 3 - 4 μm .

Si por 100 partes en peso de laca se agregan 5 partes en peso de trietanolamina, se puede aumentar la velocidad de la cinta a 12 m/min.

20 Ejemplo 14:

25 97,5 partes en peso de la resina obtenida según el ejemplo 1 se mezclan con 2,5 partes en peso de benzofenona y 50 partes en peso de acetato de butilo. La laca presenta un tiempo de salida de 60", copa DIN 4 mm. Con una máquina de lacado por rodillos se aplica la laca en unos 25 g/m^2 sobre una placa de viruta dotada de un recubrimiento de poliéster esmerilado. Después de un tiempo de ventilación de 15 segundos se efectúa el endurecimiento por el procedimiento de paso bajo irradiadores de alta presión de vapor de mercurio del tipo Philips HTQ 7 o del tipo

Hanovia en correspondientes carcasas reflectoras, separación del irradiador de la superficie lacada 10 cm. En la tabla se indican las velocidades de cinta bajo las cuales se pueden lograr lacados libres de pegajosidad y resistentes al disolvente.

5

Tabla 6

Velocidad de cinta para un secado sobre esmerilados UPE

bajo 4 Philips HTQ 7	6	1 Hanovia
----------------------	---	-----------

20 m/min.

Ejemplo 15:

10

97,5 partes en peso de la resina obtenida según el ejemplo 1 se mezclan con 2,5 partes en peso de α -metilbenzoinmetiléter, 14 partes en peso de ácidos silícicos dispersos (agente matizador) y 55 partes en peso de acetato de butilo. La laca presenta un tiempo de salida de 60 segundos en la copa DIN de 4 mm.

15

20

Con un máquina de lacado por cilindro se aplica la laca en unos 25 g/m² sobre una placa de chapa de nogal que se encuentra sobre una placa de virutas (laca de imprimación). Después de un tiempo de ventilación de 15 segundos se efectúa el endurecimiento por el proceso de paso bajo irradiadores de vapor de mercurio del tipo Philips HTQ 7 o del tipo Hanovia en correspondientes carcasas reflectoras, separación del irradiador de la superficie lacada 10 cm.

25

En la tabla 6 se indican las velocidades de cinta, bajo las cuales se logran lacados libres de pegajosidad y resistentes a los disolventes.

Tabla 7

Velocidad de cinta para un secado sobre chapado de nogal

Bajo 4 Philips HTQ 7	6	bajo 1 Hanovia
	25 m/min	

5 Después de un ligero esmerilado se repite la aplicación por rodillo (ahora con 15 g/m^2), la ventilación y el endurecimiento (lacado de cobertura). Se obtiene un lacado libre de pegajosidad y de aspecto impecable.

Ejemplo 16:

10 Se procede como descrito en el ejemplo 14, sólo que en lugar de 2,5 partes en peso de benzofenona se emplean 2,5 partes en peso de α -metilbenzoinetiléter, y se obtienen las velocidades de cinta resumidas en la tabla 8:

Tabla 8

15 Velocidades de cinta para un secado sobre esmerilados UPE

bajo 4 Philips HTQ 7	6	1 Hanovia
	25 m/min	

Ejemplo 17:

20 97,5 partes en peso de la resina obtenida según el ejemplo 1 se mezclan con 2,5 partes en peso de α -metil-benzoinetiléter, 14 partes en peso de ácidos silícicos dispersos, (agente matizador) y 60 partes en peso de acetato de butilo.

Para la aplicación, ventilación y endurecimiento de la laca se procede como indicado en el ejemplo 15.

25 Las velocidades de cinta para lograr una superficie seca ascienden bajo un irradiador de alta presión de vapor de mercurio del tipo Hanovia para las laca de imprimación y de co-

bertura a 25 m/min.

Ejemplo 18:

100 partes en peso de la resina obtenida según el ejemplo 1 se mezclan con 190 partes en peso de hexandiol-1,6-
5 diacrilato, 16 partes en peso de ácidos silícicos dispersos (agente matizador) y 7,5 partes en peso de α -metil-benzoin-etil-éter. El tiempo de salida en la copa DIN de 4 mm asciende a 60 segundos. La laca se aplica en 20 g/m^2 sobre una placa de virutas chapeada dotada de un esmerilado rápido usual. La irradiación
10 se efectúa bajo 30 lámparas de material luminoso superactínico del tipo Philips TL-AK (12 lámparas/1 m de longitud de canal, separación de las lámparas del lacado 5 cm, en atmósfera de gas inerte). El endurecimiento completo se efectúa entonces bajo un irradiador de alta presión de vapor de mercurio del tipo
15 Hanovia, (Separación del irradiador del lacado 10 cm). La velocidad de la cinta es de 30 m/min).

Se obtiene un lacado mate, resistente a los arañazos.

Ejemplo 19:

100 partes en peso de la resina obtenida según el ejemplo 1 se mezclan con 155 partes en peso de hexandiol-1,6-
20 di-acrilato y 6 partes en peso de α -metilbenzoinetiléter. El tiempo de salida asciende en la copa DIN de 4 mm a 40 segundos. La laca se aplica con 300 g/m^2 sobre una placa de virutas dotada de un enrasado laminado endurecido y una estampación mo-
25 leteada (máquina de colada).

El endurecimiento se efectúa efectuando primeramente una gelificación y desarrollo de una superficie libre de pegajosidad por debajo de 30 lámparas de material luminoso superactínico.

co del tipo Philips TL-AK (12 lámparas/m de longitud del canal, separación de las lámparas del lacado 5 cm) en una atmósfera de gas inerte. El endurecimiento completo se efectúa entonces bajo un irradiador de alta presión de vapor de mercurio del tipo Hanovia (separación del irradiador del lacado 10 cm). La velocidad de la cinta asciende a 20 m/min.

Se obtiene un lacado impecable, de alto brillo, duro resistente a los arañazos y libre de pegajosidad.

Ejemplo 20:

Una resina obtenida según el ejemplo 7 se elaboró según la siguiente receta a un enlucido endurecedor bajo la luz:

48,75 g de resina según el ejemplo 7
48,75 g de hexandiol-1,6-di-acrilato
2,50 g de α -(β -cianetil)-benzoíneter
50,00 g de espato ligero
100,00 g de talco
1,00 g de ácido silícico

Un enlucido de éstos se aplica con 150 g/m² sobre una placa de virutas y se endurece a una velocidad de la cinta de 20 m/min bajo un irradiador Hanovia (potencia 80 Watt/cm de longitud de irradiador) a una separación de 10 cm. Después de enfriar a temperatura ambiente se puede esmerilar y seguir elaborando.

Ejemplo 21:

40 partes en peso de la resina del ejemplo 7 se mezclan con 60 partes en peso de trimetilolpropane-triacrilato, obteniéndose una viscosidad de 21 Pa.s. Esta forma de resina se empleó como aglutinante para la obtención de una laca de colada,

de una laca de laminación, así como de un enlucido para un endurecimiento bajo rayos de electrones.

a) Laca de colada, pigmentada, mate

100 partes en peso de la forma de resina de arriba

5 40 partes en peso de dióxido de titanio (tipo rutilo)

18 partes en peso de ácido silícico altamente disperso

0,2 partes en peso de aceite de polibutadieno (peso molecular unos 3000)

10 2,5 partes en peso de polifenilmetilsiloxano (al 1 % en acetato de etilo) como eluyente

95 partes en peso de hexandiol-1,6-diacrilato.

Esta laca blanca, que tiene una viscosidad de 35 segundos en la salida de la copa DIN-4 se coló con 120 g/m^2 sobre placas de virutas enlucidas.

15 b) Laca de laminación, mate

100 partes en peso de la forma de resina de arriba

12 partes en peso de ácido silícico altamente disperso

60 partes en peso de hexandiol-1,6-diacrilato.

20 Esta laca mate, que tiene una viscosidad de salida en la copa DIN-4 de 75 segundos se laminó en cada caso con 15 g/m^2 sobre placas de virutas enlucidas como laca de base y laca de cobertura (endurecimiento intermedio).

c) Enlucido de laminación, pigmentado

100 partes en peso de la forma de resina de arriba

25 33 partes en peso de talco

33 partes en peso de espato pesado

37 partes en peso de creta

35 partes en peso de dióxido de titanio (tipo rutilo)

2,5 partes en peso de ácido silícico disperso

30 4,5 partes en peso de hexandiol-1,6-diacrilato.

El enlucido se laminó en unos 150 g/m^2 sobre placas de virutas. A continuación se efectuó el endurecimiento de a), b) y c) en una atmósfera de gas inerte bajo rayos de electrones. Aquí ascendió la tensión del acelerador a 380 KV, la intensidad de corriente a 50 mA y la velocidad de paso con un Scanner a 25 m/min con una desviación del rayo de electrones de 120 cm. En total se necesitaron 2-3 Mrad. A continuación estaban los recubrimientos libres de pegajosidad y duros.

Ejemplo 22:

50 partes en peso de la resina del ejemplo 7 se mezclan con 50 partes en peso de hexandiol-1,6-diacrilato, alcanzándose una viscosidad de 0,7 Pa.s. Esta forma de suministro de resina se empleó como aglutinante para la obtención de una laca de colada, de una laca de laminación y de un enlucido de laminación para el endurecimiento por rayos de electrones.

a) Laca de colada, pigmentada, mate

100 partes en peso de la forma de resina de arriba

40 partes en peso de dióxido de titanio (tipo rutilo)

18 partes en peso de ácido silícico altamente disperso

0,2 partes en peso de aceite de polibutadieno (peso molecular unos 3000)

2,5 partes en peso de polifenilmetilsiloxano (al 1 % en acetato de etilo como eluyente)

85 partes en peso de hexandiol-1,6-diacrilato.

Esta laca tenía una viscosidad de salida en la copa DIN-4 de 35 segundos y se coló con unos 120 g/m^2 sobre placas de virutas enlucidas.

b) Laca de laminado, mate

100 partes en peso de la forma de resina de arriba

12 partes en peso de ácido silícico altamente disperso
25 partes en peso de hexandiol-1,6-diacrilato.

5 Esta laca mate, que en la copa DIN-4 tenía una viscosidad de salida de 60 segundos, se laminó en cada caso con 15 g/m^2 sobre placas de virutas chapadas como laca de imprimación y de cobertura (endurecimiento intermedio).

c) Enlucido de laminado, pigmentado

100 partes en peso de la forma de resina de arriba

42 partes en peso de talco

10 42 partes en peso de espato pesado

58,5 partes en peso de creta

40 partes en peso de dióxido de titanio (tipo rutilo)

3 partes en peso de ácido silícico disperso como agente matizador

15 6 partes en peso de hexandiol-1,6-diacrilato.

El enlucido se laminó en unos 150 g/m^2 sobre placas de virutas. El endurecimiento de a), b) y c) se efectuó como indicado en el ejemplo 21.

Ejemplo 23:

20 50 partes en peso de la resina del ejemplo 7 se mezclaron con 50 partes en peso de hexandiol-1,6-diacrilato, alcanzándose una viscosidad de 0,7 Pa.s.

25 Esta forma de resina se empleó como aglutinante para la obtención de una laca de colado que se endureció peroxidicamente bajo desarrollo de calor a una temperatura de 150°C.

Laca de colada, pigmentada, mate

100 partes en peso de la forma de resina de arriba

40 partes en peso de dióxido de titanio (tipo rutilo)

6 partes en peso de ácido silícico altamente disperso

- 0,2 partes en peso de aceite de polibutadieno (peso molecular unos 3000)
- 2,5 partes en peso de polifenilmetilsiloxano (al 1 % en acetato de etilo como eluyente)
- 5 5,0 partes en peso de solución de octoato de cobalto (2,2 % de metal de cobalto en tolueno)
- 50 partes en peso de hexandiol-1,6-diacrilato.

Esta laca tenía una viscosidad de salida en la copa DIN-4 de 40 segundos y se aplicó en 150 g/m^2 sobre placas de virutas enlucidas. Esta se había dotado previamente de un fondo activo de laminación compuesto de:

- 100 partes en peso de acetato de butilo
- 3,0 partes en peso de nitrocelulosa, tipo normalizado 4E, al 65 % en acetato de butilo
- 15 12 partes en peso de un poliéster a base de anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido maléico y propilenglicol-1,2, libre de estireno, al 75 % en acetato de butilo
- 48 partes en peso de peróxido de ciclohexanona con un 10 % de agua
- 20 17 partes en peso de peróxido de ciclohexanona, al 50 % en ftalato dioctílico.

Se ajusta a 16,5 segundos en la copa DIN-4 con acetato de butilo. La aplicación se efectúa mediante un rodillo de lacado en 15 g/m^2 , lográndose un secado después de 0,5 minutos a temperatura ambiente.

El endurecimiento de la laca de colada se efectúa en aire caliente de 150°C en un tiempo de 3 minutos. Se obtiene un lacado mate, resistente a los arañazos.

Ejemplo 24:

- 30 80,75 partes en peso de la resina obtenida según el ejemplo 7 se agregan a 15,24 partes en peso de hexandiol-1,6-diacrilato, 47,5 partes en peso de 2-hidroxipropilacrilato,

7,5 partes en peso de α -etilbenzoinatiléter, así como 20 partes en peso de etanol y 20 partes en peso de agua. La laca endurecible bajo luz ultravioleta obtenida tiene una viscosidad de 20 segundos de tiempo de salida en la copa DIN-4.

5 Con un revestidor manual (15 μ m) se aplica la laca sobre papel y lámina de aluminio. El endurecimiento se realiza bajo un irradiador de alta presión de vapor de mercurio del tipo Hanovia, ascendiendo la separación del irradiador de la superficie lacada a 10 cm.

10 Con una velocidad de la cinta de 30 m/min se obtienen lacados brillantes, resistentes a los disolventes, resistentes a los arañazos y de muy buena adhesión.

NOTA.-

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

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la preparación de medios de revestimiento endurecibles a base de resinas insaturadas y nitrogenadas de poliepóxido, compuestas de como mínimo un poliepóxido con más de un grupo 1,2-epóxido por molécula y compuestos conteniendo aminohidrógeno, así como compuestos conteniendo grupos carboxilo, caracterizado porque los grupos epóxido del poliepóxido se hacen reaccionar

10 a) con 0,01 - 0,5 equivalentes de NH, referido a 1 equivalente epóxido, amoníaco, o una amina alifática o cicloalifática, primaria o secundaria, o un ácido aminocarboxílico, o una mezcla de los compuestos de nitrógeno antes mencionados y, a continuación,

15 b) con 0,40 - 0,90 equivalentes de carboxilo, referido a un equivalente epóxido del ácido acrílico o metacrílico o de una mezcla de ácido acrílico y metacrílico, así como a continuación

20 c) con 0,09 - 0,50 equivalentes carboxilo, referido a un grupo epóxido de un ácido carboxílico saturado, alifático, o de un ácido carboxílico cicloalifático, o de un ácido carboxílico aromático, de manera que como mínimo un 80% de los grupos epóxido originalmente existentes queden reaccionados por estas 3 etapas parciales.

25 2.- Procedimiento para la preparación de medios de revestimiento endurecibles a base de resinas insaturadas y nitrogenadas de poliepóxido, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 45 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 AGO, 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. F. GOMEZ ACEBO Y PARRA
c. P. Financ. Alejandro Calle López

