



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 273 761**

51 Int. Cl.:  
**C08G 59/68** (2006.01)  
**C09D 163/00** (2006.01)  
**G03F 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01112078 .9**  
86 Fecha de presentación : **28.05.2001**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1262506**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **04.12.2002**

54 Título: **Combinaciones de iniciadores fotocatiónicos.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.05.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.05.2007**

73 Titular/es: **DAINIPPON INK AND CHEMICALS, Inc.**  
**35-58, Sakashita 3-chome**  
**Itabashi-ku, Tokyo, JP**

72 Inventor/es: **Frings, Rainer B. y**  
**Grahe, Gerwald F.**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 273 761 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Combinaciones de iniciadores fotocatiónicos.

5 La presente invención se refiere a una combinación de iniciadores fotocatiónicos, a una mezcla epoxídica reticulable mediante UV que contiene esta combinación de iniciadores, así como a su uso como una laca, tinta para impresión, o adhesivo.

10 La reticulación fotocatiónica de epóxidos difuncionales y polifuncionales, y de éteres vinílicos, se emplea para endurecer mediante luz las lacas y tintas de impresión, puesto que la reticulación tiene lugar sin ningún problema en presencia de oxígeno atmosférico, contrariamente a la reticulación fotorradicática de acrilatos, y las lacas, sobre todo aquellas a base de epóxidos cicloalifáticos, muestran, a causa de su bajo grado de contracción, una adhesión muy buena a diversos sustratos tales como hojalata, aluminio, y a muchos tipos de materiales plásticos. También es una ventaja el bajo nivel de desprendimiento de olor, y la baja presión de vapor de los epóxidos cicloalifáticos que se usan principalmente.

15 Los iniciadores adecuados para la reticulación fotocatiónica son sales de onio con aniones complejos, no nucleófilos, en relación con los cuales se han introducido en la industria sales de triarilsulfonio y sales de diarylodonio en particular con aniones de hexafluorofosfato, hexafluoroarseniato o hexafluoroantimoniato, como se describen por J. Crivello y diversos autores en, *entre otros*, J. of Polym. Sc., Polym. Chem. Ed., 18, 2677-2695 (1980); en Radiation Curing 10 (1), 6-13 (1983) y en los documentos de patente USP 4.058.400, 4.102.687, 4.161.478 y 4.423.136.

20 Estos iniciadores se descomponen, bajo radiación con luz de un intervalo de longitud de onda de < 350 nm, en primer lugar en radicales, que después liberan protones en reacciones secundarias con el disolvente o el monómero, como se ha demostrado por S.P. Pappas en J. of Imaging Technology 11 (4), 146-157 (1985) y por J.L. Dektar y N.P. Hacker en J. Am. Chem. Soc. 112, 6004-6015 (1990). Los ácidos fuertes  $\text{HPF}_6$ ,  $\text{HSbF}_6$  o  $\text{HAsF}_6$  que se forman de ese modo constituyen entonces los iniciadores reales para la polimerización de epóxidos, preferiblemente compuestos epoxiciclohexílicos, mediante apertura del anillo, y para la polimerización en cadena de olefinas de densidad electrónica elevada, tales como, por ejemplo, éteres vinílicos.

25 La reticulación inducida por la luz iniciada por los protones se ve afectada adversamente sólo por impurezas ácidas y, por encima de todo, básicas, y por una elevada humedad atmosférica, pero no por el oxígeno atmosférico. Los compuestos epoxiciclohexílicos, en particular el éster 3,4-epoxiciclohexil-3,4-epoxiciclohexilmetílico, son, a causa de su velocidad de reticulación sustancialmente mayor con respecto a éteres glicidílicos alifáticos y aromáticos, y a causa de su menor toxicidad, los materiales industrialmente preferidos para las lacas reticulables fotocatiómicamente. Además, pueden contener también, en pequeñas cantidades de, en cada caso, hasta 20% en peso, éteres glicidílicos alifáticos y aromáticos polifuncionales, diepóxidos de olefinas y compuestos que contienen OH, como agentes correaccionantes, a fin de influir en las propiedades de las lacas. Sin embargo, proporciones en peso más elevadas de tales aditivos reducen la velocidad de reticulación.

30 Las sales de triarilsulfonio usadas preferiblemente en industria son mezclas de diversas sales de sulfonio aromáticas, y se emplean como disoluciones al cincuenta por ciento en carbonato de propileno o  $\gamma$ -butirolactona. Se prefieren particularmente sus hexafluorofosfatos, a causa de su menor toxicidad, aunque dan lugar a unas velocidades de reticulación menores que los hexafluoroantimoniatos y hexafluoroarseniatos correspondientes. Por esta razón, a menudo se emplea una mezcla de hexafluorofosfatos y hexafluoroantimoniatos en el caso de lacas que tienen que endurecerse rápidamente pero que no entran en contacto con productos alimentarios. La concentración de las disoluciones de iniciadores fotocatiónicos, en el caso de lacas y tintas para impresión con espesores de película en húmedo de 5 y 25  $\mu\text{m}$ , está entre 2 y 10% en peso.

35 Las principales desventajas de las lacas fotocatiónicas a base de epóxidos cicloalifáticos y hexafluorofosfatos de triarilsulfonio son su velocidad de reticulación significativamente menor con respecto a las lacas de acrilato reticulables fotorradicualmente, y la absorción de UV relativamente débil de las sales de triarilsulfonio y de las sales de diarylodonio por encima de 320 nm, con el resultado de que solapan sólo ligeramente entre 350 y 420 nm con los máximos de emisión principales de las lámparas de vapor de mercurio a alta presión industrialmente preferidas. Aunque esto se puede compensar añadiendo fotosensibilizadores tales como antraceno o tioxantonas, en particular isopropiltioxantona, que absorben en la región de longitud de onda mencionada anteriormente, las lacas resultantes, sin embargo, contienen entonces hidrocarburos aromáticos policíclicos toxicológicamente dañinos, o muestran una tendencia al amarilleamiento.

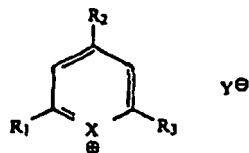
40 Una desventaja adicional significativa de los fotoiniciadores de sales de triarilsulfonio usados industrialmente es la emisión de productos olorosos desagradables y productos de fotólisis tóxicos, tales como sulfuros aromáticos y benceno.

45 A causa de los máximos de UV de las longitudes de onda cortas de los iniciadores mencionados anteriormente, hasta ahora no ha sido posible por lo tanto reticular fotocatiómicamente lacas epoxídicas pigmentadas, puesto que el dióxido de titanio, en su modificación preferida de rutilo, absorbe completamente la luz por debajo de 400 nm, y también la forma de anatasa, con su mayor transmisión entre 350 y 400 nm, solapa tremendamente la absorción de los

## ES 2 273 761 T3

iniciadores. Como mucho, sólo se pueden reticular fotocatiómicamente capas pigmentadas de unos pocos micrómetros de espesor, tales como las que se presentan en las tintas para impresión.

La Patente de los Estados Unidos 4.474.868 se refiere a una composición de iniciadores de la fotopolimerización, que comprende, entre otros, sales de 2,4,6-triarilpirilio representadas por la fórmula general (I)



Los grupos funcionales aniónicos, representados mediante Y, se definen en la columna 3, líneas 56 a 64, e incluyen perclorato, fluoroborato, cloroalminato, cloroferrato, acetato de azufre, metosulfato, tiocianato, sulfato, nitrato, fluoroantimoniato, fluorofosfanato, y acetato.

El documento JP 01216383 A se refiere a un material de registro de hologramas, que comprende polivinilcarbazol como un material fotosensible, hidroperóxido como un agente de reticulación, y un colorante de un compuesto de pirilio aromático como sensibilizador para el agente de reticulación. Como ejemplo para el colorante, se menciona el fluoroborato (II) de 4-(4-butoxifenil)-2,6-difenilpirilio.

El documento JP 59142205 A se refiere a una composición fotoiniciadora que comprende un azocompuesto y una sal de pirilio, una sal de tiapirilio o una sal de selenopirilio.

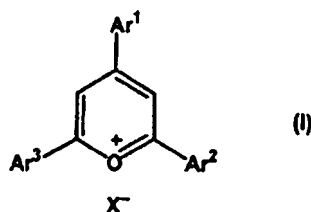
El documento EP 0213893 A2 se refiere a una composición fotopolimerizable que comprende (a) al menos un material polimerizable mediante un mecanismo catalizado por ácidos, y (b) una sal de pirilio que tiene al menos un sustituyente fenílico que tiene un grupo dador de electrones en la posición *para* y/u *orto* sobre el anillo fenílico, y un contraión de hexafluoroantimoniato o hexafluoroarseniato.

El documento JP 07316262 A se refiere a una composición de resina estereolitográfica, y a un producto curado de la misma. Esta composición comprende un compuesto epoxídico alicíclico (por ejemplo, mono- o diepóxido de limoneno, y (3,4-epoxi)ciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo), un compuesto metalocénico (por ejemplo, hexafluorofosfato (1-) de ( $\eta^6$ -cumeno)( $\eta^5$ -ciclopentadienil)hierro(1+)), un peróxido (por ejemplo, hidroperóxido de cumeno), y/o un sensibilizador (por ejemplo, antraceno).

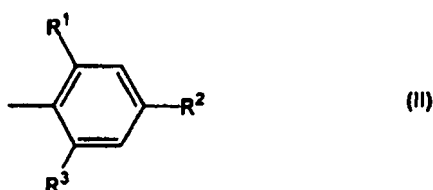
En consecuencia, el objeto de la presente invención es proporcionar un sistema de iniciadores fotocatiónicos cuya absorción de UV solapa significativamente mejor el intervalo de emisión de las lámparas de vapor de mercurio a presión media y elevada, dopadas con metal, que se usan industrialmente, entre 350 y 420 nm, y que también es adecuado para la reticulación de lacas epoxídicas pigmentadas.

En consecuencia, la presente invención proporciona una combinación de iniciadores fotocatiónicos, que incluye los siguientes componentes:

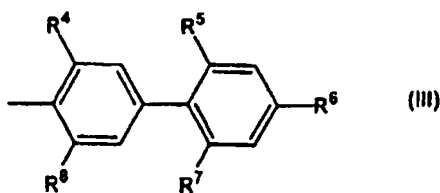
- (a) al menos una sal de 2,4,6-triarilpirilio de la fórmula general (I)



en la que X representa un anión no nucleófilo, seleccionado del grupo que consiste en  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$  y  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ , y  $\text{Ar}^1$ ,  $\text{Ar}^2$  y  $\text{Ar}^3$ , independientemente entre sí, en cada caso, representan un grupo fenilo de la fórmula general (II), o un grupo bifenilo de la fórmula general (III),



## ES 2 273 761 T3



en las que R<sup>1</sup> a R<sup>8</sup>, independientemente entre sí, en cada caso, representan hidrógeno o un grupo alquilo o alcoxi, con 1 hasta 12 átomos de carbono, y

(b) al menos un dador de electrones que forma cationes bajo la acción de la luz en presencia de la sal de 2,4,6-triarilpirilio mencionada anteriormente,

en la que el dador de electrones es

- (i) una combinación de una olefina aromática y un compuesto carbonílico aromático con, en cada caso, al menos dos grupos fenilo no sustituidos, o grupos fenilo sustituidos con alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o con alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, y/o
- (ii) un peroxi- o azocompuesto formador de radicales.

La invención se basa en el hallazgo sorprendente de que la combinación de iniciadores fotocatiónicos según la invención puede reticular muy rápidamente lacas epoxídicas no pigmentadas así como las pigmentadas, acompañado de una decoloración total, al irradiar con luz UV en el intervalo de longitud de onda de 320 hasta 420 nm.

Este hallazgo es todavía más sorprendente puesto que las sales de 2,4,6-triarilpirilio muestran absorciones de UV muy fuertes, con coeficientes de extinción decádicos molar de 27-30.000 l/mol-cm, entre 350 y 450 nm, y sus disoluciones en disolventes orgánicos, y también en epóxidos cicloalifáticos, están intensamente coloreadas y fluorescen fuertemente.

Se prefiere usar particularmente, en la combinación de fotoiniciadores fotocatiónicos según la invención, aquellas sales de 2,4,6-triarilpirilio cuyos máximos de absorción de UV de longitud de onda larga estén entre 350 y 420 nm.

Los compuestos que pueden generar radicales, tales como peróxidos de dialquilo, de diarilo y de diacilo orgánicos, perésteres e hidroperóxidos, y los azocompuestos formadores de radicales, son adecuados como componentes de las combinaciones de iniciadores según la invención que contienen sales de 2,4,6-triarilpirilio.

X<sup>-</sup>, en la fórmula (I) mencionada anteriormente, representa PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> y [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.

Las combinaciones de iniciadores según la invención, en contraste con los iniciadores fotocatiónicos conocidos, no generan iones H<sup>+</sup>, sino que en su lugar generan carbocationes orgánicos, que además también pueden iniciar la polimerización catiónica de epóxidos térmica y fotoquímicamente activada, y la reticulación.

La formación de los carbocationes activos para la iniciación se basa en una transferencia fotoelectrónica entre las sales de pirilio, excitadas por luz en el intervalo de longitud de onda entre 300 y 500 nm, y los radicales formados fotoquímicamente en el mismo intervalo de longitud de onda a partir de iniciadores de fotorradicales, oxidándose entonces dichos radicales hasta carbocationes; o se basa en la oxidación de olefinas aromáticas y compuestos carbonílicos aromáticos mediante transferencia fotoelectrónica a la sal de pirilio excitada. A este respecto, los compuestos a oxidar mencionados anteriormente no deben mostrar ninguna absorción de luz en el intervalo de longitud de onda mencionado anteriormente. Los radicales 2,4,6-triarilpiranílicos se forman mediante el proceso de transferencia fotoelectrónica, que entonces reacciona rápidamente después para formar productos incoloros, y de este modo efectúa la decoloración de las capas de laca de la reticulación.

Las combinaciones que se han encontrado como particularmente eficaces en la práctica comprenden una sal de 2,4,6-triarilpirilio que tiene una absorción entre 350 y 450 nm, un iniciador de fotorradicales, cuyo espectro de absorción debe de mostrar sólo un ligero solapamiento con el espectro de absorción de la sal de pirilio escogida, y una olefina aromática y un compuesto carbonílico aromático, cuyo espectro de absorción no solape con el de la sal de pirilio o el del iniciador de fotorradicales. Tales combinaciones de iniciadores se pueden añadir, en cantidades de 2-8% en peso, a epóxidos cicloalifáticos líquidos, o a mezclas que contienen 50-90% en peso de estos últimos, en las que el componente de la sal de triarilpirilio da cuenta él solo de solamente 0,5 hasta 2% en peso, el iniciador de fotorradicales da cuenta del 1-5% en peso, y la olefina aromática o el componente carbonílico da cuenta del 1-5% en peso, de la mezcla total. Además, existe una fracción de disolvente que se requiere para disolver la sal de trifenilpirilio. Las lacas formuladas de esta manera se pueden reticular a una elevada velocidad de reticulación, usando un equipo de irradiación industrial convencional, para formar películas de laca duras e incoloras, que tienen una elevada calidad de superficie y una buena resistencia a productos químicos. También es ventajoso el bajo nivel de olor de las lacas y de las películas reticuladas.

## ES 2 273 761 T3

Las combinaciones de iniciadores según la invención se pueden usar de forma particularmente ventajosa para reticular lacas epoxídicas pigmentadas, prefiriéndose particularmente aquellas lacas pigmentadas de blanco con  $\text{TiO}_2$ , cuya relación de pigmento/aglutinante puede estar entre 5 y 50% en peso, preferiblemente entre 15 y 35% en peso, y que adicionalmente también pueden contener aditivos convencionales, tales como mejoradores de la circulación, agentes desespumantes, absorbentes de UV, y resinas de fricción. Las lacas obtenidas después de la reticulación son blancas, y tienen un buen brillo, una elevada calidad de la superficie y una buena resistencia a productos químicos.

Las sales de 2,4,6-triarilpirilio adecuadas para las mezclas de iniciadores según la invención son, por ejemplo, hexafluorofosfato de 2,4,6-trifenilpirilio, hexafluorofosfato de 2,4,6-(4-metilfenil)pirilio, hexafluorofosfato de 2,6-difenil-4-(bifenil)pirilio, hexafluorofosfato de 2,4,6-bifenilpirilio, hexafluorofosfato de 2,6-(4-(metoxifenil)-4-fenil)pirilio, hexafluorofosfato de 2,6-difenil-4-(4-metoxifenil)pirilio, hexafluorofosfato de 2,6-difenil-4-(4-dodecilfenil)pirilio, hexafluorofosfato de 2,6-difenil-4-(octiloxifenil)pirilio, hexafluorofosfato de 2,6-difenil-4-(2-metilfenil)pirilio, hexafluorofosfato de 2,6-difenil-4-(2,4,6-trimetilfenil)pirilio, y los hexafluoroarseniatos, hexafluoroantimoniato y tetraquis(pentafluorofenil)boratos correspondientes. Tales sales tienen espectros de absorción que solapan bien con los dispositivos técnicos convencionales de irradiación de UV/VIS, entre 350 y 550 nm. Se prefieren particularmente aquellas sales cuyos máximos de absorción se encuentran entre 350 y 420 nm.

La síntesis de tales sales de 2,4,6-triarilpirilio se puede llevar a cabo según diversos métodos. La condensación de calconas con acetofenonas sustituidas o no sustituidas, en presencia de una sal de tritilo en disolución de  $\text{HBF}_4$  etérea, como se describe por K. Dimroth, C. Reichardt y K. Vogel en *Organic Synthesis, Coll. Vol. 5*, p. 1135, así como la condensación de acetofenonas con benzaldehídos, según el procedimiento de R. Lombard y J.P. Stephan en *Bull. Soc. Chim. Frecuencia. 1458 (1958)*, han demostrado ambas que son particularmente adecuadas.

Los tetrafluoroboratos de pirilio obtenidos de esta manera se pueden convertir, mediante intercambio iónico con disoluciones acuosas de hexafluorofosfatos, hexafluoroantimoniato o de tetraquis(pentafluorofenil)boratos de metales alcalinos o de amonio, en las correspondientes sales de 2,4,6-triarilpirilio activas para los iniciadores.

Los iniciadores de fotorradales adecuados, cuya absorción  $n-\pi^*$  debe de caer entre 320 y 380 nm, son preferiblemente aquellos que, bajo la acción de la luz, forman radicales mediante ruptura de Norrish-1, por ejemplo: 2-hidroxi-2-metilacetofenona (Darocure-1173<sup>TM</sup>), 1-(4-isopropilfenil)-2-hidroxi-2-metilacetofenona (Darocure-1116<sup>TM</sup>), 1-hidroxiciclohexilfenilcetona (Irgacure-184<sup>TM</sup>), 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (Irgacure-651<sup>TM</sup>), 2,2-dietoxi-2-fenilacetofenona, éter etílico de la benzoína, bencil-dimetil-cetal,  $\omega,\omega$ -dietoxiacetofenona. Menos adecuados, pero no obstante aún utilizables en combinación con otros iniciadores de fotorradales, son aquellos iniciadores de fotorradales cuya absorción de UV solapa fuertemente aquella de la de las sales de pirilio, tales como, por ejemplo, óxido de difenil (2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina (Lucirin-TPO<sup>TM</sup>).

Las olefinas aromáticas adecuadas son aquellas que tienen al menos dos anillos fenílicos sustituidos o no sustituidos, tales como, por ejemplo, 1,1-difeniletileno, trans- y cis-estilbeno, 1,1,2-trifeniletileno, tetrafeniletileno y sus derivados de alquilo y de alcoxi mono- o multisustituidos, que tienen 1-12 átomos de carbono en los sustituyentes.

Los compuestos carbonílicos aromáticos adecuados son aquellos que tienen al menos dos anillos fenílicos sustituidos o no sustituidos, por ejemplo difenilacetaldehído, 2,2-difenilacetofenona, 2,2,2-trifenilacetofenona, y sus derivados de alquilo y de alcoxi mono- o multisustituidos, que tienen 1-12 átomos de carbono en los sustituyentes.

Los peroxicompuestos orgánicos adecuados son, por ejemplo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de di-terc-butilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de dicumilo, perbenzoato de terc-butilo y peracetato de dietilo y de terc-butilo.

Los azocompuestos orgánicos adecuados son, por ejemplo, 2,2'-azo-bis-(isobutironitrilo) y 1,1'-azo-bis-(1-ciclohexanocarbonitrilo). Las mezclas epoxídicas se pueden reticular eficazmente, acompañado de decoloración, mediante combinaciones de iniciadores que consisten en 0,5-2% en peso de sal de 2,4,6-triarilpirilio, y 1-5% en peso de uno o más peroxi- o azocompuestos orgánicos, prefiriéndose el perbenzoato de terc-butilo, con referencia a la mezcla total.

Los epóxidos adecuados para la reticulación mediante las combinaciones de iniciadores según la invención son, por ejemplo, 3,4-epoxiciclohexil-(3,4-epoxiciclohexilmetil-éster), éster bis-(3,4-epoxiciclohexilmetílico) del ácido adípico, ésteres epoxiciclohexílicos de trioles de policaprolactona, peróxidos de olefinas tales como, por ejemplo, óxido de vinilciclohexeno, dióxido de limoneno, diepóxido de butadieno, 1,2,7,8-diepoxioctano, polibutadieno epoxilado, éteres diglicídlicos y éteres poliglicídlicos aromáticos y alifáticos, tales como, por ejemplo, bisfenol A-diglicidil-éter, y sus oligómeros extendidos con bisfenol A, hexanodiol-1,6-diglicidil-éter, éter trimetilolpropanotriglicidílico y éter polidimetilsiloxandiglicidílico, y entre ellos se prefieren particularmente los diepóxidos cicloalifáticos y deben de estar presentes como el constituyente principal. En contraste con los iniciadores comercialmente disponibles de sales de triarilsulfonio y de sales de diariliodonio, las combinaciones de iniciadores según la invención son, sin embargo, también capaces de reticular otros epóxidos no cicloalifáticos, tales como éteres glicídlicos alifáticos o aromáticos, y sus mezclas con epóxidos olefínicos.

Las mezclas de iniciadores según la invención pueden reticular lacas transparentes que contienen 50-90% en peso en peso de uno o más diepóxidos cicloalifáticos, preferiblemente 3,4-epoxiciclohexil-(3,4-epoxiciclohexilmetil-éster), y que contienen opcionalmente adiciones de éteres diglicídlicos y éteres poliglicídlicos aromáticos o alifáticos, diepó-

## ES 2 273 761 T3

xidos olefínicos tales como, por ejemplo, dióxido de vinilciclohexano, dióxido de limoneno, diepóxido de butadieno, 1,2,7,8-diepoxioctano, polibutadieno epoxidado y compuestos funcionales con OH, preferiblemente dioles tales como, por ejemplo, 1,2- y 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, dietilen-, trietilen- y tetraetilenglicol, 1,3- y 1,4-butanodiol, tetrametilenglicoles oligoméricos, 1,6-hexanodiol, o también polioles de poliésteres y polioles de poliacrilatos con números de OH entre 30 y 150 KOH/g de polímero, no superando la cantidad total de los aditivos opcionales mencionados anteriormente el 40% en peso en la laca, en capas de lacas de un espesor de película en húmedo de 1 hasta 150  $\mu\text{m}$  rápidamente, y con decoloración completa, mediante irradiación con lámparas de vapor de mercurio a presión media y a alta presión que, además, también se pueden dopar con iones metálicos tales como Fe o Ga a fin de ampliar su intervalo de emisión en los espectros visible y de UV próximo, estando las dosis de radiación requeridas, para producir superficies libres de pegajosidad, entre 50 y 500  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  para películas en húmedo de 50  $\mu\text{m}$  de espesor.

Las mezclas de iniciadores usadas para este fin consisten o incluyen, referido a la composición de laca transparente, 0,5-2% en peso de una o más sales de 2,4,6-triarilpirilio, preferiblemente sus hexafluorofosfatos, y 0,5-6% en peso de uno o más iniciadores de fotorrádicales, cuyo máximo de absorción está por debajo de 350 nm, siendo particularmente preferida la 2-hidroxi-2-metilacetofenona (Darocure-1173<sup>TM</sup>).

También se pueden usar mezclas que consisten o que comprenden 0,5-2% en peso de una o más sales de 2,4,6-triarilpirilio, preferiblemente sus hexafluorofosfatos, y 0,5-5% en peso de una o más olefinas aromáticas, prefiriéndose 1,1-difeniletileno, y 0,5-5% en peso de uno o más compuestos carbonílicos aromáticos, prefiriéndose el difenilacetaldéido.

Esas combinaciones son ventajosas y se prefiere que incluyan 0,5-2% en peso de una o más sales de 2,4,6-triarilpirilio, preferiblemente hexafluorofosfatos, y 0,5-6% en peso de uno o más iniciadores de fotorrádicales, cuyo máximo de absorción está por debajo de 350 nm, prefiriéndose particularmente la 2-hidroxi-2-metilacetofenona (Darocure-1173<sup>TM</sup>), y 0,5-5% en peso de una o más olefinas aromáticas, prefiriéndose particularmente 1,1-difeniletileno.

Las mezclas de iniciadores se añaden a las lacas transparentes, ventajosamente en forma de una disolución en un disolvente aprótico polar, tal como, por ejemplo, N,N-dimetilacetamida, carbonato de propileno, tetrametilurea, N,N'-dietilimidazolidinona, o  $\gamma$ -butirolactona, en las que la proporción de la disolución de iniciadores en la laca transparente no debe de ser mayor que 10% en peso, y preferiblemente debe de estar entre 4 y 6% en peso.

Particularmente ventajosas para lograr una elevada velocidad de reticulación, un endurecimiento completo a su través, una buena calidad de la superficie y una completa decoloración de capas de un espesor uniforme, son las combinaciones de iniciadores que contienen 0,7-1,5% en peso de hexafluorofosfato de 2,4,6-trifenilpirilio, 1-2% en peso de Darocure-1173<sup>TM</sup>, 1-2% en peso de 1,1-difeniletileno y 5% en peso de uno de los disolventes mencionados anteriormente, referido a las mezclas de laca completas.

A título de ejemplo, se reticula una mezcla de laca que consiste en 77,5 partes de 3,4-epoxiciclohexil-(3,4-epoxiciclohexilmetil-éster) y 15 partes de dióxido de limoneno con 7,5 partes de una disolución de iniciadores que contiene, referido a la laca completa, una parte de hexafluorofosfato de 2,4,6-trifenilpirilio, 1,5 partes de Darocure-1173<sup>TM</sup>, 1,5 partes de 1,1-difeniletileno y 4 partes de  $\gamma$ -butirolactona, completamente en una pasada, usando una lámpara de vapor de mercurio a presión media, dopada con Fe, que tiene una salida de emisión de 300 W (FUSION SYSTEMS<sup>TM</sup>), en un espesor de película en húmedo de 12  $\mu\text{m}$ , y una velocidad de la cinta de 50  $\text{m}/\text{min}$ ., para formar una película dura, resistente a disolventes, e incolora, que corresponde a una dosis de irradiación de 80  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ .

En contraste con el endurecimiento fotocatiónico de lacas mediante disoluciones de iniciadores comerciales de hexafluorofosfatos de triarilamonio, cuando se usan las combinaciones de iniciadores según la invención en mezclas de lacas epoxídicas reticulables fotocatiómicamente, no se forman emisiones medioambientalmente dañinas ni olorosas tóxicas que contaminan el entorno de trabajo. También son ventajosas cantidades bajas, debido a los coeficientes de extinción molares elevados, de las sales de 2,4,6-triarilpirilio que se emplean en las lacas.

Son particularmente eficaces los sistemas de iniciadores según la invención para la reticulación mediante UV de lacas epoxídicas pigmentadas, en particular lacas blancas pigmentadas con  $\text{TiO}_2$ . A causa de la absorción intrínseca de pigmentos de  $\text{TiO}_2$  por debajo de 400 nm para la modificación de rutilo, y por debajo de 370 nm para la modificación de anatasa, no es posible reticular fotocatiómicamente lacas epoxídicas pigmentadas de esta manera, especialmente en espesores de lacas de más de 5  $\mu\text{m}$ , usando disoluciones convencionales de sales de triarilsulfonio. Se excluye para muchas aplicaciones el uso de agentes sensibilizantes que tienen una mejor absorción de luz en la región principal de emisión de las lámparas de vapor de mercurio de presión media y de alta presión, usadas industrialmente, y que pueden transmitir energía a las sales de triarilsulfonio que no absorben ya en esta región, por ejemplo compuestos aromáticos policíclicos tales como antraceno o pireno, y/o sus derivados unidos a polímeros, y tioxantonas, tales como en particular isopropiltioxantona, a causa de su posible toxicidad o a causa del peligro de amarilleamiento.

Por otro lado, las sales de 2,4,6-triarilpirilio, en particular hexafluorofosfato de 2,4,6-trifenilpirilio, también absorben por encima de los márgenes de absorción de las modificaciones de  $\text{TiO}_2$  y que se extienden en la región visible del espectro. Por lo tanto, también pueden absorber, en lacas pigmentadas, luz procedente de las lámparas de vapor de mercurio de presión media y de alta presión, dopadas con Fe y dopadas con Ga, empleadas preferiblemente, y pueden tomar parte en reacciones de transferencia fotoelectrónica con los donantes de electrones de las combinaciones de iniciadores según la invención, para formar cationes iniciadores. Aparte del pigmento blanco de  $\text{TiO}_2$ , particularmente

## ES 2 273 761 T3

preferido, en sus modificaciones de rutilo y anatasa, se pueden usar, solos o mezclados con una de las modificaciones de TiO<sub>2</sub> mencionadas anteriormente, para la pigmentación, otros pigmentos coloreados que muestran una permeabilidad a la luz a menudo solo ligeramente en la región de longitudes de onda entre 350 y 500 nm.

5 Las mezclas pigmentadas que se pueden fotorreticular con las combinaciones de iniciadores según la invención se caracterizan porque contienen entre 1 y 45 partes de uno o más pigmentos, preferiblemente TiO<sub>2</sub> en sus modificaciones de rutilo o anatasa, 50 a 95 partes de uno o más aglutinante, o 50 a 95 partes de una mezcla de aglutinantes basada en uno o más epóxidos cicloalifáticos, y 5 a 10 partes de una disolución de las combinaciones de iniciadores según la invención.

10 Los aglutinantes para lacas pigmentadas, reticulables fotocatiómicamente, incluyen los diepóxidos cicloalifáticos mencionados anteriormente, preferiblemente 3,4-epoxiciclohexil-(3,4-epoxiciclohexilmetil-ésteres), y pueden contener opcionalmente adiciones de éteres diglicídlicos y éteres poliglicídlicos aromáticos o alifáticos, diepóxidos olefínicos tales como, por ejemplo, dióxido de vinilciclohexeno, dióxido de limoneno, diepóxido de butadieno, 1,2,7,8-diepoxiocetano, polibutadieno epoxidado, y compuestos funcionales con OH, preferiblemente dioles tales como, por ejemplo, 1,2- y 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, di-, tri- y tetraetilenglicol, 1,3- y 1,4-butanodiol, tetrametilenglicoles oligoméricos, 1,6-hexanodiol, y también polioles de poliésteres y polioles de poliácridatos, con números de OH entre 30 y 150 g de KOH/g de polímero, en los que la cantidad total de los aditivos opcionales mencionados anteriormente no debe de exceder 40% en peso en la mezcla de aglutinantes.

20 Las mezclas de iniciadores usadas para lacas pigmentadas comprenden, referido a la composición de laca total, 0,7-2% en peso de una o más sales de 2,4,6-triarilpirilio, preferiblemente sus sales de hexafluorofosfatos, y 1-10, preferiblemente 2-8% en peso de uno o más iniciadores de fotorradicales, prefiriéndose particularmente 2-hidroxi-2-metilacetofenona (Darocure-1173<sup>TM</sup>).

25 Además, también se pueden usar mezclas que consisten en 0,7-2% en peso de una o más sales de 2,4,6-triarilpirilio, preferiblemente sus hexafluorofosfatos, y 0,5-8% en peso de una o más olefinas aromáticas, prefiriéndose 1,1-difeniletileno, o 0,5-5% en peso de uno o más compuestos carbonílicos aromáticos, tales como, por ejemplo, difenilacetaldehído.

30 Esas combinaciones son ventajosas, y se prefiere que incluyan 0,7-2% en peso de una o más sales de 2,4,6-triarilpirilio, preferiblemente hexafluorofosfatos, y 1-6% en peso de uno o más iniciadores de fotorradicales, cuyo máximo de absorción esté por debajo de 350 nm, prefiriéndose particularmente 2-hidroxi-2-metilacetofenona (Darocure-1173<sup>TM</sup>), y 0,5-5% en peso de una o más olefinas aromáticas, prefiriéndose particularmente 1,1-difeniletileno.

35 Las mezclas de iniciadores se añaden a las lacas pigmentadas, ventajosamente en forma de una disolución en un disolvente aprótico polar, tal como, por ejemplo, N,N-dimetilacetamida, carbonato de propileno, tetrametilurea, N,N'-dietilimidazolidinona, o  $\gamma$ -butirolactona, en las que la proporción de la disolución de iniciadores en la laca no debe de exceder 10% en peso, y preferiblemente debe de estar entre 4 y 6% en peso. Son particularmente ventajosas, para una elevada velocidad de reticulación, un endurecimiento completo, una buena calidad de la superficie y una completa decoloración de capas incluso gruesas, pigmentadas con TiO<sub>2</sub>, las disoluciones de iniciadores que contienen 40 0,7-2% en peso de hexafluorofosfato de 2,4,6-trifenilpirilio, 2-6% en peso de Darocure-1173<sup>TM</sup> y 1-2% en peso de 1,1-difeniletileno, y 5% en peso de uno de los disolventes mencionados anteriormente, referido a la mezcla de laca total. La composición de las combinaciones de iniciadores está gobernada, en el caso de lacas pigmentadas, por el grosor a aplicar de la laca, por la relación pigmento/aglutinante, y por el comportamiento de absorción del pigmento que se use, de forma que también se pueden emplear concentraciones más elevadas de constituyentes de la combinación de 45 iniciadores.

La producción de lacas pigmentadas que contienen las combinaciones de iniciadores según la invención se pueden llevar a cabo según los procedimientos conocidos por la persona experta en la técnica, por ejemplo dispersando los pigmentos en un aglutinante, usando un dispersor giratorio de velocidad elevada, o moliendo en un molino de tres rodillos o en un molino de bolas. Ventajosamente, la disolución de la combinación de iniciadores se añade y se mezcla sólo después de que se han incorporado en las mezclas los pigmentos. En la producción de las mezclas de reticulación, también se pueden añadir aditivos convencionales tales como, por ejemplo, agentes desespumantes, agentes tixotrópicos, agentes para el control del flujo, agentes de acoplamiento, antioxidantes y estabilizadores de UV, en las cantidades 55 usadas convencionalmente para la aplicación pertinente, y que son conocidas por la persona experta en la técnica.

La aplicación de las mezclas pigmentadas que contienen las combinaciones de iniciadores según la invención a los sustratos a revestir, tales como acero, hojalata, aluminio, cartón fino, cartón, papel, vidrio y diversos plásticos, en forma de película, hoja metálica o lámina, se puede efectuar mediante los procedimientos convencionales y conocidos 60 tales como laminado, pulverización o inmersión.

Las mezclas pigmentadas y no pigmentadas, reticulables fotocatiómicamente, basadas en epóxidos cicloalifáticos, y que contienen las combinaciones de iniciadores según la invención, se pueden emplear, después del endurecimiento mediante fuentes de luz adecuadas, preferiblemente lámparas de vapor de mercurio a presión media y a alta presión, con una emisión principal en la región de longitudes de onda por encima de 320 nm, como lacas para materiales de envasado, partes de automóviles, aparatos domésticos, viviendas y muebles, para producir tiras de acero y de aluminio enlacadas, como tintas para impresión sobre metal, plástico, papel y cartón, y como adhesivos endurecibles mediante UV, siendo capaz la composición de los aglutinantes de ser adaptada en cada caso a los requisitos pertinentes. 65

## ES 2 273 761 T3

Las mezclas pigmentadas y no pigmentadas basadas en epóxidos cicloalifáticos, que contienen las combinaciones de iniciadores según la invención, se pueden aplicar de manera particularmente ventajosa a sustratos metálicos, a los que se adhieren firmemente a causa de la baja tendencia de los aglutinantes epoxídicos a contraerse, y, debido a los elevados coeficientes de extinción de las sales de 2,4,6-triarilpirilio, se pueden reticular mediante UV en grosores de lacas de 1 hasta 150  $\mu\text{m}$ .

Las principales ventajas técnicas de las combinaciones de iniciadores según la invención se basan en el amplio intervalo de absorción de UV de las sales de 2,4,6-triarilpirilio que se usan, el cual, dependiendo de la sustitución de los sustituyentes fenílicos, se extiende más allá en la región visible del espectro y solapa extremadamente bien el intervalo de emisión de las lámparas usadas industrialmente, así como también se basan en los coeficientes de extinción decádicos moleculares elevados de los compuestos de pirilio que se usan, y las cantidades muy bajas de estos compuestos en las mezclas epoxídicas a reticular significan que también es posible reticular lacas pigmentadas y tintas para impresión, acompañado por la decoloración completa de las sales de pirilio, con el resultado de que no se producen falsificaciones del color, y las capas reticuladas tienen un olor despreciable y no admiten ningún componente problemático o tóxico.

Tales sistemas no pigmentados y pigmentados, endurecibles fotocatiómicamente, que contienen las combinaciones de iniciadores según la invención, se pueden usar ventajosamente para el revestimiento de sustratos metálicos y plásticos, después del tratamiento preliminar apropiado de la superficie, y como tintas para impresión para papel, cartón, y hojas, láminas y películas de aluminio y de plástico. Una ventaja particular es la posibilidad de ser capaces también de endurecer a todo lo largo capas sustancialmente más gruesas de hasta 150  $\mu\text{m}$ , de forma que también se pueden explotar áreas de aplicación en las que se requieren estos grosores de revestimiento más elevados.

La acción de las combinaciones de iniciadores según la invención, en la reticulación fotocatiónica de aglutinantes epoxídicos, se puede demostrar con la ayuda de los siguientes ejemplos.

### Ejemplos

#### *Métodos de ensayo*

Se aplicaron mezclas de lacas líquidas, en grosores de películas húmedas de 76  $\mu\text{m}$  o 50  $\mu\text{m}$ , usando aplicadores de lacas, a placas de vidrio (18 x 12 x 0,2 cm), y se expusieron a un aparato de radiación de UV (FUSION SYSTEMS, Gaithersburg, MD, USA), que consiste en una lámpara F-300 con un quemador de mercurio de alta presión (bulbo D), dopado con Fe, que tiene una emisión principal entre 350 y 420 nm, y un dispositivo transportador LC-6 con una velocidad variable entre 15 y 75 m/min., que funciona a una velocidad de la cinta de 16 m/min., hasta que la capa de laca se endureció completamente, y su superficie estaba libre de pegajosidad.

La intensidad de UV incidente, en  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ , entre 320 y 450 nm, durante una pasada de exposición, se midió con un radiómetro IVICURE (EIT, Sterling, Va., USA), a diferentes velocidades de la cinta, los valores de medida se representaron gráficamente frente a las velocidades de la cinta, en un diagrama, y se usó la curva de calibración resultante para determinar la dosis de UV mínima requerida para producir una superficie de laca libre de pegajosidad y una capa de laca endurecida a todo lo largo. La dosis incidente, a una velocidad de 10 x 16 m/min., fue 1,8  $\text{J}/\text{cm}^2$ , a 1 x 5 m/min. fue 550  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ , a 1 x 16 m/min. fue 190  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ , y a 1 x 50 m/min. fue 60  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . Las películas de laca expuestas se frotaron con un papel absorbente impregnado con metiletilcetona (MEK). Una resistencia a la MEK de  $\geq 75$  pasadas dobles (DS), sin que se disuelva o se hincha la película, o sin que la superficie sufra abrasión, se considera muy buena.

Todos los porcentajes en los ejemplos se refieren a las mezclas de laca completa.

#### Ejemplo 1

Se añadieron a.) 0,1 g, b.) 0,4 g y c.) 1 g de una disolución (25% en  $\gamma$ -butirolactona) de hexafluorofosfato de 2,4,6-trifenilpirilio (TPP-PF<sub>6</sub>), a mezclas separadas de 4 g de 3,4-epoxiciclohexil-3,4-epoxiciclohexilmetil-éster) y 1 g de dióxido de limoneno, y el conjunto se mezcló a conciencia. La concentración de la sal de iniciador de TPP-PF<sub>6</sub> en a.) fue 0,5% en peso, en b.) fue 2% en peso, y en c.) fue 5% en peso. Las lacas se aplicaron, se reticularon mediante UV y se ensayaron como se describe en los métodos de ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

#### Ejemplo 2

Se añadieron a.) 0,1 g (0,5% en peso de sal), b.) 0,4 g (2% en peso) y c.) 1 g (5% en peso) de una disolución (25% en  $\gamma$ -butirolactona) de TPP-PF<sub>6</sub>, así como, en cada caso, 0,8% en peso de 2-hidroxi-2-metilacetofenona (Darocure-1173™), a mezclas separadas de 4 g de 3,4-epoxiciclohexil-3,4-epoxiciclohexilmetil-éster) y 1 g de dióxido de limoneno, y el conjunto se mezcló a conciencia. Las lacas se aplicaron, se reticularon mediante UV y se ensayaron como se describe en los métodos de ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

## ES 2 273 761 T3

### Ejemplo 3

Se añadieron a.) 0,1 g (0,5% en peso), b.) 0,4 g (2% en peso) y c.) 1 g (5% en peso) de una disolución (25% en  $\gamma$ -butirolactona) de TPP-PF<sub>6</sub>, así como, en cada caso, 4,0% en peso de 2-hidroxi-2-metilacetofenona (Darocure-1173<sup>TM</sup>), a mezclas separadas de 4 g de 3,4-epoxiciclohexil-3,4-epoxiciclohexilmetil-éster) y 1 g de dióxido de limoneno, y el conjunto se mezcló a conciencia. Las lacas se aplicaron, se reticularon mediante UV y se ensayaron como se describe en los métodos de ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

### Ejemplo 4

Se añadieron 0,30 g de una disolución (25% en  $\gamma$ -butirolactona) de TPP-PF<sub>6</sub> = 1,4% en peso de sal de iniciador, y a.) 0,075 g (1,4% en peso) de  $\omega,\omega$ -dietoxiacetofenona, b.) 0,1 g (1,8% en peso) de óxido de difenil-(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina (Lucirin-TPO<sup>TM</sup>) y c.) 0,075 (1,3% en peso) de óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina + 0,11 g (2,0% en peso) de 2-hidroxi-2-metilacetofenona, a mezclas separadas de 4 g de 3,4-epoxiciclohexil-(3,4-epoxiciclohexilmetil-éster) y 1 g de dióxido de limoneno, y el conjunto se mezcló a conciencia. Las lacas se aplicaron, se reticularon mediante UV y se ensayaron como se describe en los métodos de ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

### Ejemplo 5

Se añadieron 0,30 g de una disolución (25% en  $\gamma$ -butirolactona) de TPP-PF<sub>6</sub> = 1,5% en peso de sal de iniciador, y a.) 0,1 g (2,0% en peso) de difenilacetaldehído, b.) 0,075 g (1,5% en peso) de 1,1-difenilacetona, y c.) 0,10 (2,0% en peso) de trifenilacetofenona, a mezclas separadas de 4 g de 3,4-epoxiciclohexil-(3,4-epoxiciclohexilmetil-éster) y 1 g de dióxido de limoneno, y el conjunto se mezcló a conciencia. Las lacas se aplicaron, se reticularon mediante UV y se ensayaron como se describe en los métodos de ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

### Ejemplo 6

Se añadieron 0,20 g de una disolución (25% en  $\gamma$ -butirolactona) de TPP-PF<sub>6</sub> = 1,0% en peso de sal de iniciador referido a la laca, y a.) 0,075 g (1,5% en peso) de trifeniletileno, b.) 0,075 g (1,5% en peso) de trans-estilbeno, y c.) 0,075 (1,5% en peso) de 1,1-difeniletileno, a lotes separados de 5 g de 3,4-epoxiciclohexil-(3,4-epoxiciclohexilmetil-éster), y el conjunto se mezcló a conciencia. Las lacas se aplicaron, se reticularon mediante UV y se ensayaron como se describe en los métodos de ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

### Ejemplo 7

Se añadieron 0,15 g de una disolución (25% en  $\gamma$ -butirolactona) de TPP-PF<sub>6</sub> = 0,75% en peso de sal de iniciador, y 0,075 g (1,4% en peso) de 2-hidroxi-2-metilacetofenona, y a.) 0,075 g (1,4% en peso) de trifeniletileno, b.) 0,075 g (1,4% en peso) de trans-estilbeno = 1,5% en peso, y c.) 0,075 (1,5% en peso) de 1,1-difeniletileno, a lotes separados de 5 g de 3,4-epoxiciclohexil-(3,4-epoxiciclohexilmetil-éster), y el conjunto se mezcló a conciencia. Las lacas se aplicaron, se reticularon mediante UV y se ensayaron como se describe en los métodos de ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

### Ejemplo 8

Se añadieron 0,35 g de una disolución (25% en  $\gamma$ -butirolactona) de TPP-PF<sub>6</sub> = 1,3% en peso de sal de iniciador, y a.) 0,08 g (1,5% en peso) de hidropéroxido de terc-butilo, b.) 0,08 g (1,5% en peso) de perbenzoato de terc-butilo, y c.) 0,075 (1,4% en peso) de peróxido de dicumilo, a mezclas separadas de 4 g de 3,4-epoxiciclohexil-(3,4-epoxiciclohexilmetil-éster) y 1 g de dióxido de limoneno, y el conjunto se mezcló a conciencia. Las lacas se aplicaron, se reticularon mediante UV y se ensayaron como se describe en los métodos de ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

### Ejemplo 9

Se añadieron 0,30 g de una disolución de hexafluorofosfato de 2,4,6-tris-(4,4'-bifenilil)-pirilio (TBP-PF<sub>6</sub>) (10% en  $\gamma$ -butirolactona) = 0,6% en peso de sal de iniciador, a una mezcla de 4 g de 3,4-epoxiciclohexil-(3,4-epoxiciclohexilmetil-éster) y 1 g de dióxido de limoneno, y el conjunto se mezcló a conciencia. Las lacas se aplicaron, se reticularon mediante UV y se ensayaron como se describe en los métodos de ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

### Ejemplo 10

Se añadieron 0,30 g de una disolución de hexafluorofosfato de 2,4,6-tris-(4,4'-bifenilil)-pirilio (TBP-PF<sub>6</sub>) (10% en  $\gamma$ -butirolactona) = 0,6% en peso de sal de iniciador y 0,2 g (3,6% en peso) de 2-hidroxi-2-metilacetofenona, a una mezcla de 4 g de 3,4-epoxiciclohexil-(3,4-epoxiciclohexilmetil-éster) y 1 g de dióxido de limoneno, y el conjunto se mezcló a conciencia. Las lacas se aplicaron, se reticularon mediante UV y se ensayaron como se describe en los métodos de ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

## ES 2 273 761 T3

### Ejemplo 11

Se añadieron 0,50 g de una disolución de hexafluorofosfato de 2,4,6-tris-(1,1'-bifenil-4-il)-pirilio (TBP-PF<sub>6</sub>) (10% en carbonato de propileno/dióxido de limoneno (2:3)) = 1,0% en peso de sal de iniciador, 0,2 g (3,5% en peso) de 2-hidroxi-2-metilacetofenona y 0,1 g (1,9% en peso) de 1,1-difeniletileno, a una mezcla de 4 g de 3,4-epoxiciclohexil-(3,4-epoxiciclohexilmetil-éster) y 1 g de dióxido de limoneno, y el conjunto se mezcló a conciencia. Las lacas se aplicaron, se reticularon mediante UV y se ensayaron como se describe en los métodos de ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

### 10 Ejemplo 12

a.) Se añadieron 0,25 g de una disolución (25% en  $\gamma$ -butirolactona) de TPP-PF<sub>6</sub> = 1,1% en peso de sal de iniciador y 0,22 g (4,0% en peso) de 2-hidroxi-2-metilacetofenona, a 5 g de dióxido de limoneno, se irradiaron mediante UV, y se ensayaron.

15

b.) Se añadieron 0,30 g de una disolución (25% en  $\gamma$ -butirolactona) de TPP-PF<sub>6</sub> = 1,3% en peso de sal de iniciador, 0,075 g (1,3% en peso) de 2-hidroxi-2-metilacetofenona y 0,075 g (1,3% en peso) de 1,1-difeniletileno, a 5 g de dióxido de limoneno, se irradiaron mediante UV, y se ensayaron.

20

c.) Con fines comparativos, se mezclaron 5 g de dióxido de limoneno con 0,30 g de una disolución de hexafluorofosfato de triarilsulfonio (UVI-6990<sup>TM</sup>, 50% en  $\gamma$ -butirolactona), se irradiaron mediante UV, y se ensayaron. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

25 En el caso de a.) y b.), se formaron películas libres de pegajosidad, elásticas, que eran completamente solubles en MEK, lo que indica que sólo un grupo epóxido, del dióxido de limoneno, había sufrido polimerización. La cromatografía en gel frente a patrones de poliestireno de muestras de polímeros de las películas a.) y b.), disueltas en THF, mostró un MN medio numérico de los polímeros resultantes de 2-3.000 g/mole. La laca c.) fue líquida incluso a 10 x 16 m/min.

### 30 Ejemplo 13

Se añadieron 0,38 g de una disolución de TPP-PF<sub>6</sub> (25% en  $\gamma$ -butirolactona) = 1,5% en peso de sal de iniciador, 0,075 g (1,3% en peso) de 2-hidroxi-2-metilacetofenona, y 0,075 g (1,3% en peso) de 1,1-difeniletileno = 1,5% en peso referido a la laca, a 5 g de éter diglicídico de 1,6-hexanodiol, y la mezcla se reticuló mediante UV, y se ensayó. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

### Ejemplo 14

30 Se reticularon mediante UV 5 g de 1,2,7,8-diepoxi octano con 0,30 g de disolución de TPP-PF<sub>6</sub> (25% en  $\gamma$ -butirolactona) = 1,3% en peso de sal de iniciador, 0,09 g (1,5% en peso) de 2-hidroxi-2-metilacetofenona, y 0,075 g (1,3% en peso) de 1,1-difeniletileno, y se ensayó. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

### Ejemplo 15

45 Se añadieron 0,13 g de una disolución de TPP-PF<sub>6</sub> (25% en  $\gamma$ -butirolactona) = 0,5% en peso de sal de iniciador, 0,11 g (2,0% en peso) de 2-hidroxi-2-metilacetofenona, y 0,11 g (2,0% en peso) de 1,1-difeniletileno, a una mezcla de 4 g de 3,4-epoxiciclohexil-(3,4-epoxiciclohexilmetil-éster) y 1 g de dióxido de limoneno, y el conjunto se mezcló a conciencia. Las lacas se aplicaron, se reticularon mediante UV y se ensayaron como se describe en los métodos de ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

50

### Ejemplo 16

55 Se añadieron 0,20 g de una disolución de TPP-PF<sub>6</sub> (25% en  $\gamma$ -butirolactona) = 1,1% en peso de sal de iniciador, 0,09 g (2,0% en peso) de 2-hidroxi-2-metilacetofenona, y 0,09 g (2,0% en peso) de trans-estilbeno, a una mezcla de 1 g de 3,4-epoxiciclohexil-(3,4-epoxiciclohexilmetil-éster) y 3 g de éter diglicídico de bisfenol A, y el conjunto se mezcló a conciencia. Las lacas se aplicaron, se reticularon mediante UV y se ensayaron como se describe en los métodos de ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

### Ejemplo 17

60

Se añadieron 0,18 g de una disolución de TPP-PF<sub>6</sub> (25% en  $\gamma$ -butirolactona) = 0,9% en peso de sal de iniciador, 0,09 g (1,8% en peso) de 2-hidroxi-2-metilacetofenona, y 0,09 g (1,8% en peso) de 1,1-difeniletileno, a una mezcla de 2 g de éter diglicídico de 1,6-hexanodiol y 2 g de dióxido de limoneno, y el conjunto se mezcló a conciencia. Las lacas se aplicaron, se reticularon mediante UV y se ensayaron como se describe en los métodos de ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

65

## ES 2 273 761 T3

### Ejemplo 18

Se añadieron 0,15 g de una disolución de TPP-PF<sub>6</sub> (25% en  $\gamma$ -butirolactona) = 0,75% en peso de sal de iniciador, 0,09 g (2,0% en peso) de 2-hidroxi-2-metilacetofenona, y 0,09 g (2,0% en peso) de 1,1-difeniletileno, a una mezcla de 2 g de éter diglicídico de bisfenol A y 2 g de dióxido de limoneno, y el conjunto se mezcló a conciencia. Las lacas se aplicaron, se reticularon mediante UV y se ensayaron como se describe en los métodos de ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

### Ejemplo 19

Se añadieron 0,25 g de una disolución de TPP-PF<sub>6</sub> (25% en  $\gamma$ -butirolactona) = 1,15% en peso de sal de iniciador, y 0,1 g (1,9% en peso) de trifenilacetofenona, a una mezcla de 4,0 g de 3,4-epoxiciclohexil-(3,4-epoxiciclohexilmetil-éster) y 1,0 g de policaprolactonatriol (n° de OH: 85 mg de KOH/g), y el conjunto se mezcló a conciencia. Se aplicaron las lacas, se reticularon mediante UV, y se ensayaron como se describe en los métodos de ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

### Ejemplo 20

Se añadieron 0,55 g de una disolución de TPP-PF<sub>6</sub> (20% en  $\gamma$ -butirolactona) = 0,7% en peso de sal de iniciador, 0,02 g (0,5% en peso) de 2-hidroxi-2-metilacetofenona y 0,02 g (0,5% en peso) de 1,1-difeniletileno a una mezcla de 3,6 g de 3,4-epoxiciclohexil-(3,4-epoxiciclohexilmetil-éster) y 0,4 g de 1,3-butanodiol, y el conjunto se mezcló a conciencia. Se aplicaron las lacas, se reticularon mediante UV, y se ensayaron como se describe en los métodos de ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

### Ejemplo 21

Se añadieron 0,15 g de una disolución de TPP-PF<sub>6</sub> (20% en  $\gamma$ -butirolactona) = 0,7% en peso de sal de iniciador, 0,02 g (0,5% en peso) de 2-hidroxi-2-metilacetofenona y 0,02 g (0,5% en peso) de 1,1-difeniletileno a una mezcla de 2,8 g de 3,4-epoxiciclohexil-(3,4-epoxiciclohexilmetil-éster) y 1,2 g de epoxiciclohexilmetanol, y el conjunto se mezcló a conciencia. Se aplicaron las lacas, se reticularon mediante UV, y se ensayaron como se describe en los métodos de ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

### Ejemplo 22

Se dispersaron 4 g (16,2% en peso) de TiO<sub>2</sub> (anatasa) (KRONOS 1071) durante 10 minutos a 2-5.000 r.p.m. en 15 g de 3,4-epoxiciclohexil-(3,4-epoxiciclohexilmetil-éster), por medio de un dispersador (VGA Getzmenn), en un vaso de precipitados de 250 ml. Después se le añadió una disolución de 5 g de 3,4-epoxiciclohexil-(3,4-epoxiciclohexilmetil-éster), 0,60 g de una disolución de TPP-PF<sub>6</sub> (20% en  $\gamma$ -butirolactona) = 0,61% en peso, y 0,12 g (0,5% en peso) de 1,1-difeniletileno, la laca blanca se homogeneizó hasta una dispersión amarilla a una velocidad de giro baja, se aplicó como capas de 75  $\mu$ m de grosor a placas de vidrio y láminas de embutición profunda (18 x 10 x 0,1 cm), se reticuló mediante UV por 10 pasadas por la lámpara a 16 m/min., y se ensayó. Ya después de dos pasadas, las superficies de la laca eran blancas debido a la decoloración. Después de 6-8 pasadas, el sustrato de laca también se decoloró y estaba duro, como se determinó mediante ensayo sobre placas de vidrio. Las lacas resultantes se habían curado para formar lacas blancas blandas, sólo ligeramente resistentes a los rayazos, que tienen una superficie mate. La resistencia a MEK fue <30 dobles pasadas antes de que se produjese la abrasión de la superficie.

### Ejemplo 23

Se dispersaron 4 g (12,8% en peso) de TiO<sub>2</sub> (anatasa) (KRONOS 1071) durante 10 minutos a 2-5.000 r.p.m. en 14,5 g de 3,4-epoxiciclohexil-(3,4-epoxiciclohexilmetil-éster), por medio de un dispersador (VGA Getzmenn), en un vaso de precipitados de 250 ml. Después se le añadió una disolución de 5 g de 3,4-epoxiciclohexil-(3,4-epoxiciclohexilmetil-éster), 0,60 g de una disolución de TPP-PF<sub>6</sub> (20% en  $\gamma$ -butirolactona) = 0,5% en peso, y 0,2 g (0,7% en peso) de 2-hidroxi-2-metilacetofenona y 6,3 g de una disolución de 1,3 g de policaprolactonatriol (n° de OH: 85 mg de KOH/g) en 5 g de 3,4-epoxiciclohexil-(3,4-epoxiciclohexilmetil-éster), la laca blanca se homogeneizó hasta una dispersión amarilla a una velocidad de giro baja, se aplicó como capas de 75  $\mu$ m de grosor a placas de vidrio y láminas de embutición profunda (18 x 10 x 0,1 cm), se reticuló mediante UV por 10 pasadas por la lámpara a 16 m/min., y se ensayó. Ya después de dos pasadas, las capas de la laca eran blancas debido a la decoloración. Después de la exposición, las lacas se post-trataron durante 10 minutos a 100°C. Las lacas resultantes se habían curado para formar lacas blancas blandas, que tienen una superficie brillante. La resistencia a rayazos de la superficie fue mejor que en el ejemplo 23. La resistencia a MEK fue <40 pasadas dobles antes de que se produjese la abrasión.

### Ejemplo 24

Se dispersaron 10 g (17,8% en peso) de TiO<sub>2</sub> (anatasa) (KRONOS 1071) durante 10 minutos a 2-5.000 r.p.m. en 30 g de 3,4-epoxiciclohexil-(3,4-epoxiciclohexilmetil-éster), por medio de un dispersador (VGA Getzmenn), en un vaso de precipitados de 250 ml. Después se le añadió una disolución de 10 g de 3,4-epoxiciclohexil-(3,4-epoxiciclohexilmetil-éster), 2,50 g de una disolución de TPP-PF<sub>6</sub> (25% en  $\gamma$ -butirolactona) = 1,1% en peso, y 3,6 g (8,9% en peso) de 2-hidroxi-2-metilacetofenona, la laca blanca se homogeneizó hasta una dispersión amarilla a una velocidad de giro

## ES 2 273 761 T3

baja, se aplicó como capas de 76  $\mu\text{m}$  de grosor a placas de vidrio y láminas de embutición profunda (18 x 10 x 0,1 cm), se reticuló mediante UV por 10 pasadas por la lámpara a 16 m/min., y se ensayaron. Ya después de una pasada, la superficie de la laca era blanca, y el sustrato se decoloró después de 7 pasadas. La mezcla de lacas también se reticuló en forma de una capa de 12  $\mu\text{m}$  de grosor sobre vidrio y sobre una lámina de acero, y ya se había endurecido y era blanca después de 3 x 16 m/min. Las lacas resultantes se habían endurecido para formar lacas blancas, duras, resistentes a rayazos, que tienen una superficie mate. La resistencia a MEK fue >75 dobles pasadas antes de que se produjese la abrasión de la superficie.

### Ejemplo 25

Se dispersaron 10 g (19,1% en peso) de  $\text{TiO}_2$  (anatasa) (KRONOS 1071) durante 10 minutos a 2-5.000 r.p.m. en 30 g de 3,4-epoxiclohexil-(3,4-epoxiclohexilmetil-éster), por medio de un dispersador (VGA Getzmenn), en un vaso de precipitados de 250 ml. Después se le añadió una disolución de 10 g de 3,4-epoxiclohexil-(3,4-epoxiclohexilmetil-éster), 3,5 g (5,8% en peso) de epoxiclohexilmetanol, 2,40 g de una disolución de  $\text{TPP-PF}_6$  (25% en  $\gamma$ -butirolactona) = 1,0% en peso, 3,6 g (5,8% en peso) de 2-hidroxi-2-metilacetofenona, y 0,6 g (1,0% en peso) de 1,1-difeniletileno, la laca blanca se homogeneizó hasta una dispersión amarilla a una velocidad de giro baja, y se aplicó como capas de 76  $\mu\text{m}$  de grosor a placas de vidrio y láminas de embutición profunda (18 x 10 x 0,1 cm), se reticuló mediante UV por 10 pasadas por la lámpara a 16 m/min., y se ensayaron. Incluso después de una pasada, la superficie de la laca era blanca, y el sustrato se había endurecido después de 6 pasadas. La mezcla de laca también se reticuló en forma de una capa de 12  $\mu\text{m}$  de grosor sobre una lámina vidrio y una lámina de acero, y se había endurecido y era blanca después de 3 x 16 m/min. Las lacas resultantes se habían endurecido para formar lacas blancas duras, resistentes a rayazos, con una superficie libre de defectos, con brillo elevado. La resistencia a MEK fue >75 dobles pasadas antes de que se produjese la abrasión de la superficie.

TABLA 1

*Resultados de los Experimentos de Reticulación Catiónica Mediante UV de las Lacas*

Ejemplo		Grosor de la película [ $\mu\text{m}$ ]	Pasadas por la lámpara	Velocidad de la cinta [m/min.]	Dosis de endurecimiento [ $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ]	Resistencia a MEK {DS}	Aspecto
1	a	76	12	16	2.300	<20	Suave, amarillo, lustroso
	b		6	"	1.200	<50	Duro, amarillo, lustroso
	c		6	"	1.200	$\geq 75$	Duro, amarillo intenso, mate
2	a	76	12	16	2.300	<40	Blando,

ES 2 273 761 T3

							incoloro, lustroso	
5	b		5		850	≥75	Duro, inco- loro, lus- troso	
10	c		3		600	≥75	Duro, inco- loro, lus- troso	
15	3	a	76	10	16	1.900	<10	Duro, inco- loro
20	b		3		600	≥75	Duro, inco- loro, lus- troso	
25	c		3		600	≥75	Duro, ama- rillo, opa- co	
30	4	a	76	6	16	1.200	<50	flexible, amarillo pálido
35	b		5		950	<30	Blando, pegajoso, amarillo	
40	c		5		950	≥75	Duro, libre de pegajo- sidad, in- coloro	
45	5	a	76	6	16	1.200	≥75	Duro, inco- loro, lus- troso
50	b		5		950	≥75	" " "	
55	c		9		1.700	<50	Duro, con- tracción de la superfi- cie, amari- lento	
60	6	a	50	6	16	1.200	<55	Blando,
65								

ES 2 273 761 T3

							ligeramente amarillento
5							
	b		5		950	<60	Blando, amarillo
10							
	c		5		950	<60	Blando, incoloro, lustroso
15							
	a	50	5	16	950	≥75	Duro, ligeramente amarillento
20							
	b		4		750	≥75	Duro, incoloro, lustroso
25							
	c		3		550	≥75	Duro, incoloro, lustroso
30							
	a	76	5	16	950	<50	Blando, parduzco
35							
	b		3		550	≥75	Duro, incoloro
40							
	c		6		1.200	<45	Blando, parduzco
45							
	9	50	7	16	1.400	<10	Blando, pegajoso, decolorado
50							
	10	50	4	16	750	<20	Blando, libre de pegajosidad, incoloro
55							
	11	50	2	16	350	≥75	Duro, libre de pegajosidad, incoloro
60							
	12	50	4	16	750	0	Blando, pegajoso,
65							

ES 2 273 761 T3

5							amarillo pálido
10	b	50	2		350	0	Blando, libre de pegajosidad, incoloro
15	c	50	1		190	0	Líquido, amarillo pálido
20	13	50	10	16	1.900	<60	Blando, decolorado
25	14	50	1	16	190	≥75	Duro, lustroso, incoloro
30		12	1	50	60	≥75	" " "
35	15	50	1	16	190	≥75	Duro, lustroso, incoloro
40		12	1	25	120	≥75	" " "
45	16	50	9	16	1.700	<50	Duro, amarillo pálido, mate
50		12	2	16	350	≥75	Duro, incoloro, mate
55	17	50	3	16	550	≥75	Elástico, incoloro, lustroso
60	18	76	8	16	1.500	<50	Duro, amarillo pálido
65	19	50	2	16	350	<60	Duro, contracción de la superficie, amarillento,

## ES 2 273 761 T3

							mate
5	20	50	2	16	350	≥75	Duro, lustroso, incoloro
10	21	50	1	16	190	≥75	Duro, lustroso, incoloro

15

20

25

30

35

40

45

50

55

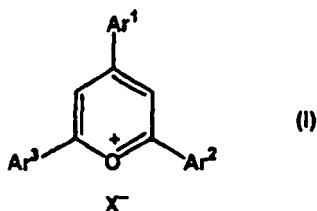
60

65

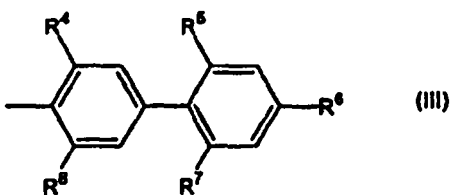
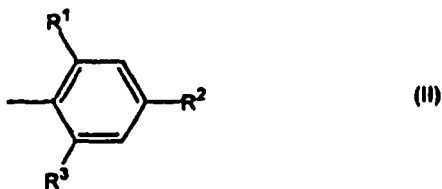
## REIVINDICACIONES

1. Combinación de iniciadores fotocatiónicos, **caracterizado** porque contiene

(a) al menos una sal de 2,4,6-triarilpirilio de la fórmula general (I)



en la que  $X^-$  representa un anión no nucleófilo, seleccionado del grupo que consiste en  $PF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $AsF_6^-$  y  $[B(C_6F_5)_4]^-$ , y  $Ar^1$ ,  $Ar^2$  y  $Ar^3$ , independientemente entre sí, en cada caso, representan un grupo fenilo de la fórmula general (II), o un grupo bifenilo de la fórmula general (III),



en las que  $R^1$  a  $R^8$ , independientemente entre sí, en cada caso, representan hidrógeno o un grupo alquilo o alcoxi, con 1 hasta 12 átomos de carbono, y

(b) (i) una combinación de una olefina aromática y un compuesto carbonílico aromático con, en cada caso, al menos dos grupos fenilo no sustituidos, o grupos fenilo sustituidos con alquilo de  $C_1$ - $C_{12}$  o con alcoxi  $C_1$ - $C_{12}$ , y/o

(ii) un peroxi- o azocompuesto formador de radicales, en el que cada uno de (i) y (ii) forma cationes bajo la acción de la luz en presencia de la sal de 2,4,6-triarilpirilio mencionada anteriormente.

2. Combinación de iniciadores fotocatiónicos según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el máximo de absorción de UV de longitud de onda larga de la sal o sales de 2,4,6-triarilpirilio está entre 350 y 420 nm.

3. Combinación de iniciadores fotocatiónicos según la reivindicación 1, **caracterizada** porque contiene, como donante adicional de electrones, uno o más iniciadores fotorradicálicos que forma radicales bajo la acción de la luz.

4. Combinación de iniciadores fotocatiónicos según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque contiene (i) una combinación de una olefina aromática y un compuesto carbonílico aromático con, en cada caso, al menos dos grupos fenilo no sustituidos o grupos fenilos sustituidos con alquilo de  $C_1$ - $C_{12}$  o alcoxi  $C_1$ - $C_{12}$ , y (ii) un compuesto de peroxi o un azocompuesto formador de radicales.

5. Mezcla epoxídica reticulable mediante UV, **caracterizada** porque contiene una combinación de iniciadores fotocatiónicos según una de las reivindicaciones 1 a 4.

6. Mezcla epoxídica reticulable mediante UV según la reivindicación 5, **caracterizada** porque contiene una combinación de iniciadores fotocatiónicos según la reivindicación 1 en una cantidad de 2 a 8% en peso referida a la cantidad total de la mezcla, siendo la cantidad de la sal de 2,4,6-triarilpirilio 0,5 a 2% en peso referida a la cantidad total de la mezcla.

## ES 2 273 761 T3

7. Mezcla epoxídica reticulable mediante UV según la reivindicación 5, **caracterizada** porque contiene una combinación de iniciadores fotocatiónicos según la reivindicación 3, siendo la cantidad de la sal de 2,4,6-triarilpirilio 0,5 a 2% en peso, siendo la del iniciador fotorradicálico 0,5 a 6% en peso, y siendo la de la olefina 0,5 a 5% en peso, en cada caso referidas a la cantidad total de la mezcla.

8. Mezcla epoxídica reticulable mediante UV según la reivindicación 5, **caracterizada** porque contiene una combinación de iniciadores fotocatiónicos según la reivindicación 1, siendo la cantidad de la sal de 2,4,6-triarilpirilio 0,5 a 2% en peso, y siendo la del compuesto o compuestos peroxídicos o del azocompuesto o azocompuestos 1 a 5% en peso, en cada caso referidas a la cantidad total de la mezcla.

9. Mezcla epoxídica reticulable mediante UV según una de las reivindicaciones 5 a 8, **caracterizada** porque contiene 50 a 90% en peso de uno o más diepóxidos cicloalifáticos, y 0 a 40% en peso de epóxidos de olefinas adicionales o compuestos hidroxifuncionales de bajo peso molecular o de peso molecular elevado, en cada caso referidas a la cantidad total de la mezcla.

10. Mezcla epoxídica reticulable mediante UV según una de las reivindicaciones 5 a 9, **caracterizada** porque contiene uno o más pigmentos.

11. Mezcla epoxídica reticulable mediante UV según la reivindicación 10, **caracterizada** porque el pigmento es  $\text{TiO}_2$ .

12. Uso de una mezcla epoxídica reticulable mediante UV según una de las reivindicaciones 5 a 11, como una laca, como tinta para impresión o como adhesivo.

13. Procedimiento para imprimir o convertir en una laca a un sustrato, **caracterizado** porque comprende las siguientes etapas:

(a) aplicar una película de una mezcla epoxídica reticulable mediante UV según una de las reivindicaciones 5 a 11 al sustrato, y

(b) irradiar con luz UV la película formada en la etapa (a).

14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque comprende además una etapa de post-tratamiento térmico.