



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 670**

51 Int. Cl.:
C08L 75/04 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C08L 83/00 (2006.01)
C08L 43/04 (2006.01)
C08F 2/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08171067 .5**
96 Fecha de presentación : **17.05.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **2031021**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.03.2009**

54 Título: **Composiciones de recubrimiento curables mediante radiación actínica.**

30 Prioridad: **31.05.2005 US 139508**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.04.2011

73 Titular/es: **CHEMQUE, Inc.**
266 Humberline Drive Rexdale
Ontario M9W 5X1, CA

72 Inventor/es: **Botrie, Alexander;**
Foucher, Daniel;
Nguyen, Tuan y
Deng, Yuan

74 Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

ES 2 357 670 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

SECTOR DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un método tal como el que se define en las reivindicaciones.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 La conformación de una resina de poliuretano clara bicomponente, sobre un sustrato para producir un emblema decorativo es conocida en la técnica. El poliuretano para vaciado, cuando está curado, da un efecto de lente a la superficie aplicada, tal como se describe en la Patente de EE.UU. Número. 4.100.010 y RE 33.175. Estas resinas de poliuretano para vaciado se designan comúnmente como resinas de "bóveda" o de "lente". Típicamente, las resinas de bóveda o de lente son sistemas termoestables claros, incoloros, de brillo elevado, curables a temperatura ambiente o a temperatura elevada, desarrollados para proporcionar una mejora estética y protección ambiental a objetos tales como, sin que constituyan limitación, papel, plástico, madera, metal, etiquetas, bandas autoadhesivas, placas, distintivos, placas de nombre, pasadores de solapa, decoración automovilística, y salpicaderos automovilísticos, para formar un recubrimiento o una bóveda tridimensional duradera.

10 Para que una resina de bóveda líquida consiga el aspecto necesario sobre un objeto una vez que está curada, tiene preferentemente varias características intrínsecas tanto a los componentes líquidos como a la resina curada. En primer lugar, la formulación debe ser un líquido claro, incoloro, de viscosidad baja. Debe fluir suficientemente para cubrir completamente la superficie a la que se aplica. Debe producir un recubrimiento de, aproximadamente, 20 mils (0,5 mm) a 100 mils (2,5 mm) de altura. Debe curarse completamente en cuarenta y ocho horas a 25°C y H.R. del 50%. El curado de la formulación de resina de recubrimiento no debe provocar retracción, arrugas, defectos superficiales, ondulaciones u otras desviaciones de una superficie clara, transparente, suave, de brillo elevado. No debe contener disolventes volátiles (menos del 1%). Una vez curado, el recubrimiento debe mantener su dureza y flexibilidad iniciales después del envejecimiento por calor y ambiental.

15 Típicamente, las resinas de bóveda tienen una viscosidad de aplicación de, aproximadamente, 100 a 5000 cps, son generalmente claras e incoloras, y curan a un recubrimiento suave, sin defectos, flexible o rígido. Además de proteger la superficie del sustrato del entorno, son generalmente transparentes, proporcionando un efecto de apariencia estética de lente al patrón, diseño, o escritura sobre la superficie del sustrato sobre el que las resinas se depositan o próximo al mismo.

20 Actualmente, las resinas de bóveda convencionales se aplican prácticamente como sistemas de poliuretano bicomponente, 100% de sólidos, que pueden ser curados a temperatura ambiente o curados con calor. En algunas ocasiones, se utilizan sistemas epoxídicos bicomponente en aplicaciones interiores. Sin embargo, estos no pueden utilizarse al aire libre o en aplicaciones en las que se expondrán a una elevada concentración de luz UV, ya que éstos amarillean. Los sistemas de poliuretano, basados sobre todo en los diisocianatos alifáticos, se utilizan para la mayoría de las aplicaciones interiores y exteriores.

25 Existen desventajas importantes con estos sistemas bicomponente convencionales. Estos necesitan sistemas de medición-mezcla y dosificación especializados para dosificar y mezclar exactamente los dos componentes reactivos. El curado de estas resinas se debe hacer de forma suficientemente lenta para que la resina no se cure en la unidad mezcladora. Sin embargo, las resinas entonces se curan lentamente una vez dosificadas sobre el sustrato deseado. Las partes más pequeñas curan más lentamente que las partes más grandes. Los tiempos sin pegajosidad son generalmente más de seis horas a temperaturas ambientales, durando el curado completo hasta cinco días. Frecuentemente, se utilizan tablas de vacío para mantener el sustrato plano hasta que la resina espesa suficientemente, para que ésta no fluya fuera de la parte. Esto puede durar horas a temperaturas ambientales.

30 Además, son necesarias precauciones de seguridad especiales debido a la toxicidad inherente de los componentes de la resina de isocianato y epoxídica en estas formulaciones. Además, en sistemas con funcionalidad isocianato, puede tener lugar la liberación de gas cuando el componente isocianato reacciona de forma indeseable con una fuente de agua o grupos carboxilos, y no con los grupos hidroxilos presentes en el primer componente. Esto provocará que se generen burbujas de dióxido de carbono y que queden atrapadas en el producto curado, deteriorando de forma general el aspecto y las propiedades protectoras del recubrimiento.

35 Los compuestos basados en metales pesados; especialmente el mercurio y el plomo, son de utilización general como catalizadores en estos sistemas basados en poliuretano. Estos compuestos generan preocupaciones tanto de seguridad como ambientales. El acetato fenil mercúrico es un ejemplo de estos catalizadores.

40 Además, los sistemas en base poliuretano no pueden hacerse más blandos de, aproximadamente 70 Shore A. De este modo, estos no pueden utilizarse en las etiquetas adhesivas sensibles a presión para aplicaciones que requieren una bóveda muy blanda, flexible, tales como sobre superficies altamente curvas, a menos que se utilicen adhesivos muy potentes.

45 Además, estos sistemas bicomponente de poliuretano y epoxídicos se utilizan en aplicaciones de moldeado para producir diseños moldeados, placas de identificación, inscripciones y en aplicaciones de escritura y

diseño. En este caso, estos sistemas de nuevo están limitados por su largo tiempo de curado y generalmente se deben dejar que se curen, como mínimo, veinticuatro horas antes de que puedan envasarse.

Están disponibles sistemas de aplicación en caliente para acelerar el procedimiento de curado. Sin embargo son caros y requieren, como mínimo, veinte minutos a 60°C para que los epóxidos y los poliuretanos alcancen a un estado libre de pegajosidad. Después de eso, deben reposar de nuevo como mínimo veinticuatro horas antes de que las partes y las letras moldeadas puedan ser envasadas.

Los recubrimientos delgados monocomponente, que se curan por radiación actínica, se han utilizado extensivamente para recubrimientos delgados. Generalmente, estos recubrimientos se aplican en espesores menores de 5 mils (0,13 mm). Los recubrimientos de elevada altura (>10 mils) curables por UV están seriamente limitados debido a la contracción elevada durante el procedimiento de curado. Debido a esta contracción elevada estos recubrimientos tienen una flexibilidad insatisfactoria y una adhesión insatisfactoria a numerosos sustratos. Esta contracción elevada limita además la utilización de estas resinas de bóveda que se curan por UV a piezas pequeñas, generalmente menores de 3 cm de diámetro. Si se colocan en partes más grandes, tales como etiquetas o bandas autoadhesivas flexibles, la contracción provocaría que la parte se ondulara en el curado. Además, estos sistemas amarillean en contacto con luz UV y no pueden ser utilizados en aplicaciones externas. Además, los monómeros acrílicos son muy caros y estos sistemas tienen contenidos de monómeros acrílicos elevados. Existen además preocupaciones de salud sobre la toxicidad y las propiedades de sensibilización de los monómeros funcionales basados en acrilato.

La solicitud de Patente también en trámite número de serie 11/124.077 da a conocer recubrimientos el monocomponente sililados, de grosor elevado que además pueden utilizarse en aplicaciones de la resina de bóveda. Estos sistemas sililados tienen numerosas ventajas sobre los sistemas bicomponente. No requieren sistemas de medición-mezcla-dosificación bicomponente, no producen burbujas de dióxido de carbono en contacto con la humedad y no contienen metales pesados. Aunque la aplicación es útil para muchas de las aplicaciones, los tiempos libres de pegajosidad están dentro de treinta minutos a dos horas.

Se han utilizado composiciones de curado doble para adhesivos estructurales tales como los descritos en los documentos EP 646632 A1, WO 0105846 y WO 98/53008. Se da a conocer en el documento EP 0549228B1, un compuesto de resina fotocurable para la utilización en recubrimientos que comprende un componente con funcionalidad doble, acrilato y silano.

Existe la necesidad de un sistema de curado que se pueda utilizar en recubrimientos de tipo bóveda, escritura, y aplicaciones de moldeo, que cure rápida o inmediatamente, no se contraiga, tenga buena resistencia a la luz UV y al desgaste por la acción atmosférica, y que pueda ser envasado tan pronto como se haya curado.

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a recubrimientos transparentes de elevado grosor preparados a partir de polímeros que se curan con radiación actínica, opcionalmente con polímeros curables alternativos adicionales. En una realización particular, la presente invención se refiere a un método para disminuir el tiempo de curado sin pegajosidad ("tack free cure-time") de una composición de poliuretano o epoxídica bicomponente que comprende añadir a la composición una cantidad suficiente de un polímero que se cura con radiación actínica para reducir el tiempo sin pegajosidad y, a continuación, aplicar radiación actínica a la composición mientras se mantiene a una temperatura de, como máximo, 150°C.

La composición tiene una baja viscosidad, y es fácil de dosificar, procesar, y curar. La composición tiene un grosor elevado y, una vez curada, es flexible. La composición no tiene contenido monomérico o lo tiene muy bajo dependiendo de los niveles/valores aceptables de exotermia. La retracción durante el curado es mucho menor que en las formulaciones de curado por radiación actínica estándar y es comparable a las formulaciones de poliuretano bicomponente. Además, las propiedades en los estados líquido y curado son comparables a los sistemas de recubrimiento de poliuretano bicomponente. Tienen una excelente adhesión a muchos sustratos y se pueden formular para que tengan propiedades de resistencia al desgaste por el clima en exteriores excelente. No tienen las desventajas inherentes de los sistemas actuales de curado por radiación actínica.

El polímero de curado por radiación actínica puede ser un polímero de acrilato o una mezcla de polímeros de acrilato, tal como los seleccionados del grupo que comprende acrilatos de epoxi, acrilatos de uretano, acrilatos de poliéster, acrilatos de poliéter, acrilatos de poliéter modificados con amina, acrilatos acrílicos, y mezclas de los mismos. Preferentemente, el polímero de acrilato es un acrilato de uretano.

El polímero de curado por radiación actínica puede ser además un polímero de curado por UV catiónico tal como los seleccionados del grupo que comprende resinas epoxi cicloalifáticas, polioles de caprolactona, éteres de diglicidil de bisfenol A, monoepóxidos y éteres vinílicos.

La composición tiene una viscosidad de 50 a 20.000 cps, preferentemente de, aproximadamente, 100 a, aproximadamente, 10.000 cps, más preferentemente de, aproximadamente, 300 a, aproximadamente, 5000 cps.

En otra realización adicional, la composición comprende también una composición de resina sililada curable por humedad.

Típicamente, la composición comprende además, como mínimo, un fotoiniciador y puede contener, como mínimo, uno de los siguientes agentes de fluidez, modificadores de viscosidad, agentes de control de espuma, agentes plastificantes, absorbentes de humedad, promotores de adhesión, estabilizantes de temperatura, estabilizantes para la radiación ultravioleta, o aditivos colorantes.

Preferentemente, la aplicación de la radiación actínica forma una piel sobre el exterior del recubrimiento.

Estos sistemas de curado dual son capaces además de curarse en la oscuridad.

10 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El curado por radiación actínica se ha utilizado para proporcionar sistemas de resina que se curan a velocidad elevada a temperatura ambiente después de la exposición a la energía apropiada, mejorando de este modo la productividad. La radiación actínica es una radiación electromagnética, tal como infrarrojo cercano, luz visible, luz UV o rayos X, en particular luz UV, o radiación corpuscular, tal como un haz de electrones. El curado mediante radiación ultravioleta y haz de electrones reduce además las emisiones de compuestos volátiles orgánicos.

Se ha conseguido éxito y hay información técnica disponible fácilmente sobre recubrimientos delgados curables por radiación (<5 mils). Sin embargo, los recubrimientos de grosor elevado difieren de los recubrimientos de grosor bajo y hay disponible poca información de recubrimientos de grosor elevado y resinas de bóveda (>20 mils de grosor).

En los recubrimientos de grosor elevado, la radiación debe penetrar a través de secciones mucho más gruesas que en los recubrimientos de grosor bajo. Dada la mayor masa en recubrimientos de grosor elevado, se genera una exotermia mucho más elevada durante el curado y la disipación del calor es mucho más lenta. Además, la retracción a las temperaturas de exotermia elevada es más pronunciada en recubrimientos de grosor elevado. La presente invención se basa en el descubrimiento de un sistema polimérico y de unas condiciones de proceso que superan estas dificultades de la técnica anterior de recubrimientos de grosor elevado.

La composición de curado por radiación actínica tiene una viscosidad de, aproximadamente, 50 a, aproximadamente, 20.000 cps, preferentemente de, aproximadamente, 100 a, aproximadamente 10.000 cps, más preferentemente de, aproximadamente, 300 a, aproximadamente, 5000 cps. Este intervalo proporciona un balance entre factores del tipo facilidad de vertido, capacidad de generar una bóveda de aproximadamente 0,5 a 2 mm de altura, y la capacidad de fluir hasta el extremo de la parte y detenerse. Son posibles bóvedas mucho más elevadas si éstas se moldean.

Durante la aplicación de la radiación actínica, la temperatura del recubrimiento debe ser menor que 150°C, preferentemente menor que 100°C, y más preferentemente menor que 70°C. Esto minimiza la retracción lineal, el ondulado de artículos flexibles, y mejora la adhesión a artículos flexibles y rígidos. Preferentemente, la retracción lineal se mantiene por debajo del 2% y preferentemente por debajo del 1%. La temperatura puede mantenerse mediante cualquiera de los medios de refrigeración adecuados.

El curable por radiación actínica puede ser un polímero de acrilato o mezcla de polímeros de acrilato. Los polímeros de acrilato se pueden seleccionar de acrilatos de epoxi, acrilatos de uretano, acrilatos de poliéster, acrilatos de poliéter, acrilatos de poliéter modificados con amina, acrilatos acrílicos. Un técnico en la materia tiene familiaridad con la fabricación de estos polímeros.

Un polímero de acrilato preferente es un acrilato de uretano. Los acrilatos de uretano alifáticos poseen excelentes propiedades de resistencia al desgaste por el clima requeridas para aplicaciones de exterior. Los acrilatos de uretano proporcionan flexibilidad, resistencia, dureza, y propiedades de resistencia al desgaste por el clima al recubrimiento curable por radiación actínica.

Los monómeros de acrilato utilizados para preparar los polímeros de acrilato pueden ser monofuncionales, difuncionales o trifuncionales. Dado que la adición de monómeros de acrilato al polímero curado por UV aumentará la retracción de la composición, los monómeros acrílicos se mantienen generalmente en un mínimo. Por ejemplo, la cantidad de monómeros depende de la exotermia aceptable. Típicamente, la retracción es más pronunciada en películas y recubrimientos más gruesos que en películas y recubrimientos más delgados. Se ha descubierto que con la sustitución de los monómeros acrílicos por cantidades aproximadamente iguales de éteres vinílicos se reduce la exotermia, se reduce la retracción, y se provoca una gran reducción de la viscosidad.

En general, los acrilatos de poliuretano, acrilatos de poliéster, acrilatos de epoxi y acrilatos acrílicos con una funcionalidad más elevada tendrán más retracción que aquéllos con una funcionalidad menor. Por lo tanto, son preferentes los acrilatos monofuncionales y difuncionales sobre los polímeros de acrilato con una funcionalidad más elevada, aunque polímeros con una funcionalidad más elevada pueden también utilizarse.

5 Se genera calor cuando la resina de curado por radiación actínica se expone a luz de intensidad elevada. Se alcanzan temperaturas más elevadas y el calor se retiene más tiempo en recubrimientos gruesos que en recubrimientos delgados. Por ejemplo, un polímero de 0,08" de grosor curado con UV alcanza una temperatura de 240°C al exponerse a radiación UV de intensidad elevada durante un segundo. La misma resina de 0,001" de grosor solamente alcanzó una temperatura de 50°C. Esta exotermia elevada provoca retracción elevada del recubrimiento. La retracción no es deseable, dado que los artículos flexibles tenderán a ondularse y adhesión será difícil en artículos tanto flexibles como rígidos.

10 Generalmente, los polímeros con una densidad de reticulación más elevada tienden a retraerse más en el curado que los polímeros con una densidad de reticulación más baja. Además, un polímero que genera más calor en el curado y tiene una exotermia más elevada tiende a retraerse más que un polímero similar con una exotermia más baja. Los polímeros con elevada funcionalidad con el mismo esqueleto polimérico tenderán a tener una exotermia más elevada. El control de la exotermia ayudará a reducir la retracción.

15 Además, dado que la exposición a la luz UV es solamente durante fracciones de segundo, se requieren lámparas altamente focalizadas con máxima intensidad. La mayoría de estas lámparas emiten además radiación IR que además contribuye a calentar el recubrimiento durante el proceso de curado por UV.

20 Además de formular el recubrimiento curable por UV para que tenga una baja exotermia, es posible obtener también los resultados deseados de menor retracción mediante el enfriamiento de la resina o el sustrato para reducir al máximo la temperatura que la resina alcanza durante el curado. Esto puede obtenerse mediante enfriamiento del sustrato, la resina o ambos. Este enfriamiento es efectivo cuando se aplica antes, durante, e inmediatamente después de la exposición a la luz UV, y se puede conseguir mediante cualquier método o aparato adecuado.

Otro método de disminuir la retracción en recubrimientos gruesos es la utilización de una intensidad de luz menor durante un periodo de tiempo más largo. Sin embargo, esto puede aumentar el tiempo que tarda la parte en curarse, disminuyendo la producción, y aumentando costes.

25 Generalmente, cuando la composición se aplica a un sustrato a un grosor de 2 mm a una temperatura de 25°C y una humedad relativa del 50%, típicamente se cura en una pasada a una velocidad de cinta transportadora de 20 pies/minuto.

30 La composición, cuando se cura, tendrá típicamente una dureza de entre 10 Shore A y aproximadamente 90 Shore D. La dureza se puede controlar con diferentes polioles, isocianatos, acrilatos y monómeros, y diferentes combinaciones de los mismos. Los técnicos en la materia están familiarizados con cómo formular la composición de curado por UV para obtener la dureza deseada y otras propiedades.

Además, se ha descubierto que la combinación del polímero de curado por radiación actínica y un segundo tipo de polímero proporciona resinas de bóveda y recubrimientos de grosor elevado que tienen buenos tiempos sin pegajosidad y baja retracción. Estos polímeros son polímeros de poliuretano, epoxi y sililados. Estas combinaciones proporcionan composiciones únicas que tienen una característica de curado dual.

35 El polímero curable por radiación actínica puede estar presente en cantidades tan elevadas como un 95% en peso de la formulación y tan bajas como un 5% en peso en estos sistemas. Típicamente, el intervalo se encuentra entre, aproximadamente, el 10% en peso y, aproximadamente, el 50% en peso.

40 Los polímeros de curado por radiación actínica adecuados incluyen tanto los polímeros de acrilato como los polímeros de curado por UV catiónicos. En los polímeros de acrilato, se ha descubierto que los acrilatos a base de uretanos alifáticos son muy adecuados por sus buenas propiedades de resistencia al desgaste por el clima. Sin embargo, se pueden utilizar acrilatos de poliéster, acrilatos de poliéter, acrilatos de epoxi alifático y acrilatos acrílicos. En los polímeros de curado catiónico, se utilizan resinas epoxi cicloalifáticas.

45 En un sistema de curado dual, se prepara una composición a partir de un polímero de curado por radiación actínica y un poliuretano bicomponente o un epoxi bicomponente. Este sistema de curado dual utiliza tanto energía de la radiación y la reacción de la resina bicomponente para curar la composición.

Los recubrimientos poliuretano y epoxi bicomponente son muy lentos en curarse. Estos se vuelven no pegajosos en 6 horas o más y se curan totalmente en veinticuatro horas. Por lo tanto, estos tienen exotermias muy bajas. Las exotermias medidas son menores de 5°C para recubrimientos curados a temperatura ambiente.

50 Por otra parte, resinas de curado por UV, por ejemplo, reaccionan muy rápidamente y tienen exotermias muy elevadas. El aumento de la concentración de resinas curables por UV da como resultado una exotermia más elevada y una retracción más elevada. Con mayores concentraciones de poliuretano, las propiedades en húmedo y una vez curado se parecen a las propiedades del poliuretano bicomponente. Las cantidades relativas de los dos polímeros se pueden cambiar para conseguir las propiedades deseadas en líquido y en el curado. El poliuretano bicomponente proporciona una viscosidad del líquido baja, baja exotermia, baja retracción, curado oscuro y adhesión. El polímero de curado por UV proporciona un curado instantáneo y sin periodo de pegajosidad. Se describen, por ejemplo,

formulaciones de resinas de bóveda y recubrimientos de grosor elevado de poliuretano bicomponente en la Patente de EE.UU. No. 4.100.010 y RE. 33.175.

Se ha descubierto que la combinación de polímeros curables por radiación actínica y polímeros de poliuretano y epoxi bicomponente forman instantáneamente una "piel" en la superficie del recubrimiento después de la irradiación con la radiación actínica. La combinación se cura suficientemente a través del cuerpo de la resina de modo que el artículo recubierto se puede mover fácilmente sin que el recubrimiento fluya más allá del extremo del sustrato. Esta piel además previene del polvo cuando se cura en la superficie del recubrimiento. La retracción es muy baja y comparable a formulaciones de resina de bóveda de poliuretano bicomponente.

Las composiciones pueden comprender además uno o más fotoiniciadores. Para los polímeros de acrilato, son preferentes fotoiniciadores capaces de iniciar la polimerización por radicales libres, la reticulación, o ambos, de la fracción saturada etilénicamente tras la exposición a la radiación de una longitud de onda e intensidad adecuadas. Los fotoiniciadores catiónicos se utilizan en sistemas de curado por UV catiónicos, en los que la mayor parte de la formulación es un diepóxido cicloalifático. El fotoiniciador se puede utilizar sólo o en combinación con un compuesto donador adecuado o un coiniador adecuado. El fotoiniciador y la cantidad utilizada se seleccionan para conseguir una conversión de reacción uniforme, como una función del grosor del recubrimiento que se está curando. El fotoiniciador además determinará el grado de conversión total para conseguir la resistencia de manipulación inicial deseada.

Preferentemente, el fotoiniciador está presente en una cantidad suficiente para proporcionar la velocidad de fotopolimerización deseada. La cantidad dependerá, en parte, de la fuente de luz, el grosor de la capa que se va a exponer a la energía radiante y el coeficiente de extinción del fotoiniciador en la longitud de onda. Típicamente, el componente del fotoiniciador estará presente en una cantidad desde aproximadamente el 0,01% en peso hasta aproximadamente el 10% en peso, más preferentemente desde aproximadamente el 0,01% en peso hasta aproximadamente el 5% en peso. Entre los fotoiniciadores preferentes, para la polimerización por radicales libres, se incluyen óxidos de acilfosfina, que están presentes preferentemente en una cantidad desde aproximadamente el 0,03% en peso hasta aproximadamente el 0,4% en peso.

Entre los fotoiniciadores útiles para la polimerización por radicales libres se incluyen, por ejemplo, los fotoiniciadores "tipo rotura en alfa", incluyendo, por ejemplo, bencil dimetil cetil, éteres de benzoína, hidroxil alcil fenil cetonas, benzoil ciclohexanol, dialcoxi acetofenonas, 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, óxidos de trimetilbenzoil fosfina, metil tiofenil morfolino cetonas y morfolino fenil amino cetonas; fotoiniciadores de abstracción de hidrógeno, que incluyen un fotoiniciador y un coiniador, en base a benzofenonas, tioxantonas, bencilo, camforquinonas, y cetocumarinas; y combinaciones de los mismos. Entre los fotoiniciadores preferentes se incluyen óxidos de acetilfosfina, que incluyen, por ejemplo, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-(2,4,4-trimetilpentil)fosfina, y óxido de 2,4,4-trimetilbenzoil difenilfosfina.

Están disponibles comercialmente fotoiniciadores por radicales libres útiles tal como los siguientes: IRGACURE 369, alfa amino cetona; IRGACURE 819, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina; IRGACURE 403, óxido de bis-(2,6-dimetoxibenzoil)-(2,4,4-trimetilpentil)fosfina; IRGACURE 651, bencildimetil-cetal; IRGACURE 184, 1-hidroxi-ciclohexilfenil-cetona; DAROCUR 1173, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona; DAROCUR 4265, mezcla 50:50 de 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona y óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, e IRGACURE 1700, mezcla 25:75 de óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetil fenilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona. Todos estos productos están disponibles de Ciba Geigy.

Materiales comunes utilizados en sistemas de curado por UV catiónicos son resinas epoxi cicloalifáticas, polioles de caprolactona, diglicidial éter de bisfenol A, monoepóxidos y éteres de vinilo. Los fotoiniciadores comunes se mezclan con sales de hexafluoroantimoniato de triaril sulfonio, sales mezcladas de hexafluorofosfato de triaril sulfonio y hexafluoroantimoniato de diaril yodonio. Estos materiales están disponibles de Dow Chemicals.

La composición puede incluir además una cantidad efectiva de aditivos colorantes para proporcionar efecto color a la formulación curada. Entre los aditivos colorantes adecuados se incluyen, sin que constituyan limitación, pigmentos inorgánicos tales como aquellos en base de dióxido de titanio, óxidos de hierro, óxido de plomo, carbonato cálcico, cobalto alúmina hidrato, sulfato de bario, óxido de zinc, estroncio, cromo, cobre o cobalto; o colorantes orgánicos tales como las ftalocianinas, azos, perilenos, quinacridonas, indantronas, y pirroles.

Se pueden añadir otros aditivos tales como agentes de fluidificación, modificadores de viscosidad, agentes de control de espuma, agentes plastificantes, absorbentes de humedad, promotores de adhesión, estabilizantes de temperatura, y/o estabilizantes a la radiación ultravioleta. Típicamente, entre los agentes de fluidificación se incluyen organosiliconas modificadas con poliéter, tales como Silwet® L-7602 o CoatOSil® 3500 tensoactivo (GEOSi); Aditivo DC-57 (Dow Corning); o aditivo Tego® Wet 260 (Degussa). Los agentes de aumento de viscosidad pueden incluir sílice de superficie tratada, mientras que los agentes de reducción de viscosidad pueden incluir plastificantes tales como ftalato de dioctilo, ftalato de diisononilo, y ftalato de diisododecilo. Se utilizan frecuentemente absorbentes de humedad tales como tamices moleculares, oxazolidinas y/o trimetoxisilano de vinilo. Los promotores adhesión puede incluir organosilanos tales como aminopropiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminoetilaminopropiltrimetoxisilano, N-fenil aminopropiltrimetoxisilano, glicidoxipropiltrimetoxisilano, (epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano; ésteres de fosfato, titanato o cromo, y compuestos de zinc. Ejemplos de estabilizantes de temperatura incluyen las marcas Irganox® de

Ciba Specialty Chemicals. Por ejemplo, Irganox 1010 Antioxidant. Se ha descubierto que los estabilizantes de luz de la familia de la hidroxifenil-s-triacina son los más adecuados para su utilización en resinas de bóveda de grosor elevado, claras y pigmentadas; por ejemplo Tinuvin 400 de Ciba Specialty Chemicals. Sin embargo, se pueden utilizar también otras clases de absorbentes de UV, incluyendo hidroxifenil-benzotriazoles, hidroxil-benzofenonas y anilidas oxálicas.

5 La composición se puede aplicar a cualquier sustrato adecuado en el que se desea un recubrimiento monocomponente de grosor elevado, claro o pigmentado, sin burbujas; tal como bandas autoadhesivas, logos, chapas, sellado, cubierta y encapsulación electrónica y otros componentes, aplicaciones de fotograbado y otros artículos. El sustrato puede ser flexible o rígido. Es además posible la escritura de letras. Sustratos que contienen la resina de bóveda se pueden utilizar para artículos decorativos, objetos promocionales, bandas autoadhesivas, etiquetas, placas de nombres, signos, impresos de elevado grosor y letras y diseños decorativos, decoraciones automovilísticas tales como líneas de carreras y diseños corporales y similares. Dado que estos recubrimientos tienen propiedades excelentes de resistencia al desgaste por el clima, los objetos recubiertos con los mismos están protegidos y se pueden utilizar en aplicaciones de exterior. Estos recubrimientos se pueden utilizar como un recubrimiento protector y decorativo. Estos se pueden utilizar además para producir letras decorativas, escritura, tintas especiales tal como tintas para impresión por chorros de tinta y otras decoraciones directamente sobre un sustrato o éstos se pueden aplicar a un sustrato con un adhesivo sensible a presión o de otros tipos. Además, éstos se pueden utilizar para producir objetos moldeados. En esta aplicación estos se verterán en un molde abierto o cerrado y se curarán. Además, estos recubrimientos se pueden utilizar para protección contra choques mecánicos, vibraciones, y manipulaciones en aplicaciones tales como compuestos de cubierta y recubrimientos conformacionales. Además, estos se pueden formular especialmente para proporcionar aislamiento eléctrico o conductividad eléctrica. Otras áreas potenciales de aplicación incluyen lentes de gafas de plástico, lentes para los faros delanteros y traseros de vehículos automóviles y recreacionales, empaquetamiento de cosméticos y muchas otras partes.

Equipamiento Utilizado

25 La unidad de curado por UV fue el modelo número LC-6 de Fusion UV Systems equipado con un bulbo D y colocado sobre una cinta transportadora que circulaba a una velocidad de aproximadamente 20"/minuto. La dosis de UV liberada a esta velocidad es aproximadamente de 1000 mJ/cm², tal como se midió por medio del "CONTROL-CURE® Compact Radiometer de UV Process Supply, Inc.

Retracción

La retracción del recubrimiento se controló de dos maneras.

30 En primer lugar, la retracción lineal se mantuvo por debajo del 2% y preferentemente por debajo del 1%. La retracción lineal se determinó mediante el vertido del polímero curable por radiación con el fotoiniciador en un molde de 12" de longitud por 0,5" de amplitud por 0,125" de profundidad. El molde pasó por debajo de una lámpara de UV de intensidad elevada a una velocidad de cinta transportadora de 20"/minuto. Se midió la longitud de la resina curada y se determinó la retracción lineal. Véase la Tabla 1 al final de los ejemplos.

35 El porcentaje de retracción lineal se puede obtener con la siguiente ecuación.

$$\text{Retracción (\%)} = \frac{L_u - L_c}{L_u} \times 100$$

en la que, L_u - longitud de muestra no curada,

L_c - longitud de muestra curada.

40 En segundo lugar, controlando la temperatura más elevada que alcanza el recubrimiento formulado mientras se cura la parte, se minimiza además el ondulado de los artículos flexibles y mejora la adhesión a artículos flexibles y rígidos. La temperatura de la superficie del recubrimiento se midió con un termómetro de infrarrojo. Esta temperatura debía ser inferior a 150°C, preferentemente inferior a 100°C y más preferentemente inferior a 70°C.

Algunos de los métodos utilizados para controlar la exotermia generada mediante el recubrimiento son los siguientes:

45 - Utilización de oligómeros que son menos reactivos, generalmente los oligómeros monofuncionales y difuncionales son preferentes frente a los oligómeros con funcionalidades más elevadas.

- Utilización baja concentración de monómeros. La reacción de los monómeros aumenta las temperaturas de exotermia.

- Utilización de monómeros menos reactivos. Los monómeros monofuncionales son menos reactivos que los difuncionales. Los monómeros difuncionales son menos reactivos que los trifuncionales.

50 - Utilización de acrilatos con grupos donadores de electrones junto al grupo insaturado.

- Es preferente la insaturación acrílica dado que cura más rápidamente. Sin embargo, se puede utilizar además la insaturación alílica o vinílica dado que éstas contribuirán a una exotermia más baja.

- Se pueden utilizar además plastificantes para disminuir las temperaturas de exotermia mediante la reducción de la concentración de materiales reactivos.

5 Monómeros de acrilato

Se ha descubierto además que los monómeros de acrilato reactivos con los fotoiniciadores apropiados se pueden utilizar solos sin oligómeros de acrilato para formar la piel en las resinas de bóveda sililadas monocomponente y de poliuretano y epoxi bicomponente. Véase el Ejemplo 13

10 Se pueden utilizar monómeros monofuncionales, difuncionales, trifuncionales, tetrafuncionales y de funcionalidad más elevada. Sin embargo, generalmente se obtienen mejores resultados con monómeros di y trifuncionales, tetrafuncionales y de funcionalidad más elevada.

Resinas de Curado por UV catiónico

15 Los fotopolímeros curados catiónicamente son similares a los fotopolímeros curados con radicales libres. Ambos muestran retracción y provocan que las bandas autoadhesivas flexibles se onduen si se produce una exotermia por encima de 70°C durante el curado. Cuanto más elevada es la exotermia más retracción se producirá, y más se ondulará la banda autoadhesiva flexible.

Además, las resinas de curado por UV catiónico se aplican principalmente como películas delgadas (<6 micras). Es conocido que éstas tienen una buena adhesión y baja retracción. Se prepararon muestras y los resultados se compararon con los polímeros de acrilato. Véase el Ejemplo 9.

20 Los materiales comunes utilizados en sistemas de curado por UV catiónico son resinas epoxi cicloalifáticas, polioles de caprolactona, diglicidial éter de bisfenol A, monoepóxidos y éteres de vinilo. Los fotoiniciadores comunes son sales mezcladas de hexafluoroantimoniato de triaril sulfonio, sales mezcladas de hexafluorofosfato de triaril sulfonio y sales de hexafluoroantimoniato de diaril yodonio.

Ejemplos

25 Ejemplo 1 (sólo antecedente)

Acrilato de uretano 100%

Se preparó un acrilato de uretano con IPDI, acrilato de 4-hidroxibutilo, y un poliéter diol de p.m. 4000 a una proporción de equivalentes de 3/2/1. El producto de reacción fue un líquido un claro, incoloro. A 25°C la viscosidad fue de 11.000 cps.

30 El polímero se mezcló con el fotoiniciador Irgacure 184 al 1,8% y se curó bajo una lámpara de UV de intensidad elevada a una velocidad de cinta transportadora a 20'/minuto. La retracción lineal fue del 0,93% y la dureza fue 84 D0.

Ejemplo 2 (sólo antecedente)

35 Se preparó una formulación de resina de bóveda con buenas propiedades de resistencia al desgaste por el clima en exterior tal como se describe a continuación:

Polímero del Ejemplo 1	100,0
Irgacure 184	1,8
Irgacure 819	0,1
Tinuvin 1130	0,5
Tinuvin 292	0,5
Irganox 1010	0,5
Diacrilato de polietilén glicol	10,0

Este fue un líquido un claro, transparente con una viscosidad de 7.000 cps.

El recubrimiento se vertió en una banda autoadhesiva redonda, flexible de 2" de diámetro. El recubrimiento se aplicó con un grosor de 0,08". La banda autoadhesiva se pasó bajo una lámpara de UV de intensidad

elevada a una velocidad de cinta transportadora a 20'/minuto. La temperatura de la superficie del recubrimiento fue de 90°C.

La adhesión fue buena. El recubrimiento curado tuvo un brillo de 60° de 84 y fue transparente. Se observó algo de ondulación de la banda autoadhesiva flexible.

5 Ejemplo 3 (sólo antecedente)

Acrilato de Uretano 100 %

Se preparó un acrilato de uretano con IPDI, acrilato de hidroxipropilo y un poliéter diol de p.m. 1000 en una proporción de equivalentes de 3/2/1. El producto de reacción fue un líquido un claro, incoloro. A 25 °C la viscosidad fue de 8.000 cps.

10 El polímero se mezcló con un 1,8% del fotoiniciador Irgacure 184 y se curó bajo una lámpara de UV de intensidad elevada a una velocidad de cinta transportadora de 20'/minuto. La retracción lineal fue de 1,55% y la dureza fue de 40 D0.

Ejemplo 4 (sólo antecedente)

15 Se preparó una formulación de resina de bóveda con buenas propiedades de resistencia al desgaste por el clima en exterior tal como se describe a continuación:

Polímero del Ejemplo 2	100,0
Irgacure 184	1,8
Irgacure 819	0,1
Tinuvín 1130	0,5
Tinuvín 292	0,5
Irganox 1010	0,5
Acrilato de tetrahidrofurfurilo	10,0

Este fue un líquido claro, transparente con una viscosidad de 4.000 cps.

20 El recubrimiento se vertió en una banda autoadhesiva redonda, flexible de 2" de diámetro. El recubrimiento se aplicó con un grosor de 0,08". La banda autoadhesiva se pasó bajo una lámpara de UV de intensidad elevada a una velocidad de cinta transportadora a 20'/minuto. La temperatura de la superficie del recubrimiento fue de 115°C. La adhesión fue insatisfactoria. El recubrimiento curado tuvo un brillo 60° de 85 y fue transparente. Hubo ondulación sustancial de la banda autoadhesiva.

Ejemplo 5 (sólo antecedente)

Acrilato de Uretano 100%

25 Se preparó un acrilato de uretano con IPDI, acrilato de hidroxietilo y un poliéter diol de p.m. 1000 en una proporción de equivalentes de 6/5/1. El producto de reacción fue líquido un claro, incoloro. A 25°C la viscosidad fue de 166.000 cps.

El polímero se mezcló con un 1,8% del fotoiniciador Irgacure 184 y se curó con una lámpara de UV de intensidad elevada a una velocidad de cinta transportadora de 20'/minuto. La retracción lineal fue del 2,14% y la dureza fue de 84 D0.

30 Ejemplo 6 (sólo antecedente)

Se preparó una formulación de resina de bóveda con buenas propiedades de resistencia al desgaste por el clima en exterior tal como se describe a continuación:

Polímero del Ejemplo 5	100,0
Irgacure 184	1,8
Irgacure 819	0,1
Tinuvín 1130	0,5

Tinuvin 292	0,5
Irganox 1010	0,5
Diacrilato de polietilén glicol	10,0

Este fue un líquido claro, transparente con una viscosidad de 110.000 cps.

5 El recubrimiento se vertió en una banda autoadhesiva redonda, flexible de 2" de diámetro. El recubrimiento se aplicó con un grosor de 0,08". La banda autoadhesiva se pasó bajo una lámpara de UV de intensidad elevada a una velocidad de cinta transportadora a 20'/minuto. La temperatura de la superficie del recubrimiento fue de 155°C.

La adhesión fue buena. El recubrimiento curado tuvo un brillo de 60° de 85 y fue transparente. Hubo ondulación sustancial de la banda autoadhesiva.

Ejemplo 7

Composición Bicomponente Poliuretano/Curable por UV

10 Se preparó un acrilato de uretano con IPDI, acrilato de hidroxipropilo y un poliéter diol de p.m. 4000 en una proporción de equivalentes de 3/2/1. El producto de reacción fue un líquido claro, incoloro. A 25°C la viscosidad fue de 12.000 cps.

Parte A - Polioli

15 Este acrilato de uretano se añadió al polioli de una formulación de resina de bóveda de poliuretano típica tal como se describe a continuación. En este ejemplo el acrilato de uretano se mezcló simplemente con el polioli. El monómero de acrilato de hidroxilo podía hacerse reaccionar además con el isocianato para que el isocianato contuviera dos grupos reactivos, isocianato y acrilato.

Polipropilén Glicol (triol p.m. 423)	53,00
Tinuvin P (Absorbente Ultravioleta - Ciba)	1,00
Dilaureato de dibutilestaño (Catalizador)	1,00
Irganox 1010 (Antioxidante - Ciba)	1,00
SF-96 (Agente activante de superficie - GE Silicona)	0,04
Acrilato de Uretano	42,0
Irgacure 184	2,0
Irgacure 819	0,10
	100,14

Parte B - Isocianato

20 La parte B de esta formulación se puede preparar mediante la reacción de un diisocianato alifático con un polioli. El polioli puede ser difuncional, trifuncional y/o tetrafuncional. Esto formará el prepolímero de isocianato. El polioli seco se mezcló con el diisocianato y se calentó a 90°C durante una hora a vacío de 29".

Una formulación típica para el isocianato es tal como se describe a continuación:

Polipropilén glicol (p.m. 1000 diol)	40,00
Diciclohexilmetano 4,4'-diisocianato	60,00
	100,00

El diciclohexilmetano 4,4'-diisocianato está disponible en Bayer.

25 Se mezclaron volúmenes iguales de Parte A y Parte B conjuntamente en un equipo de medida, mezclado y dosificación y se aplicaron sobre la superficie donde se formará la bóveda. A continuación, el artículo de bóveda se pasó bajo una lámpara de UV de intensidad elevada a una velocidad de cinta transportadora a 20'/minuto. La temperatura de la superficie del recubrimiento fue de 48°C. Se formó una piel y el cuerpo de la bóveda, aunque no se curó por completo, se hizo grueso y no fluyó inmediatamente después de exposición a la luz UV.

La banda autoadhesiva recubierta se dejó curar durante 24 horas a 25°C y humedad relativa del 50%. La adhesión fue buena. El recubrimiento curado tuvo un dureza de 80 D0 y un brillo de 60° de 82. La bóveda fue transparente. No se observó ondulación de la banda autoadhesiva.

Ejemplo 8

5 Composición Epoxi Bicomponente/Curable por UV

10 Se puede preparar un oligómero de acrilato-epoxi mediante la acrilación de una resina epoxi. Por ejemplo, una resina epoxi se puede acilar en una reacción en dos etapas. En la primera etapa, un acrilato de hidroxilo se hace reaccionar con un anhídrido o un diácido para formar un éster que tiene un grupo ácido carboxílico libre y un grupo acrilato libre. La reacción tiene lugar entre un grupo carboxílico del diácido o anhídrido, y el grupo hidroxilo del acrilato de hidroxilo. El éster resultante se hace reaccionar a continuación con una resina epoxi para formar el oligómero de acrilato-epoxi. La resina epoxi puede ser bien alifática o bien aromática. Es preferente utilizar acrilatos en base resina epoxi de bisfenol A con resinas de bóveda de epoxi de bisfenol A.

Existen muchos epoxi-acrilatos comercialmente disponibles que son adecuados para esta aplicación. Algunos de los ejemplos son Laromer LR 9019 (BASF), Fotomer 3015 (Cognis) y CN-120 (Sartomer).

15 Una composición adecuada de resina de bóveda epoxi se prepara a partir de la reacción de una resina epoxi con endurecedores de amina. Para facilitar la aplicación de los productos químicos en producción, la resina epoxi y los endurecedores de amina se formulan en un producto bicomponente fácilmente manipulable. La parte B, el endurecedor de amina, se formula habitualmente para utilizarse en una proporción volumétrica simple con la resina epoxi. Una formulación típica para la Parte B es tal como se describe a continuación:

20 Parte B – Endurecedor de Epoxi

Polioxipropilen amina	30,00
Nonil Fenol	18,00
CN-120, Oligómero Acrilato Epoxi	50,00
Fotoiniciador Irgacure 184	2,0
	100,00

La formulación anterior simplemente se mezcla conjuntamente. El calentamiento no es necesario. Para formar la resina de bóveda epoxi, volúmenes iguales de Parte B y la resina epoxi (Parte A) se mezclan conjuntamente y se aplican sobre el sustrato donde se va a formar la bóveda.

Parte A - Resina Epoxi

25 Resina Epoxi 100,00

Una resina epoxi adecuada es Epon 825 (Shell Chemicals). Un endurecedor de amina adecuado es Jeffamine D-230 (Texaco Chemicals).

30 Volúmenes iguales de Parte A y Parte B se mezclaron conjuntamente en un equipo de medida, mezclado y dosificación y se aplicaron sobre la superficie dónde se formará la bóveda. A continuación, el artículo bóveda se pasó bajo una lámpara de UV de intensidad elevada a una velocidad de cinta transportadora de 20'/minuto. La temperatura de la superficie del recubrimiento fue de 58°C. Se formó una piel y el cuerpo de la bóveda, aunque no se curó por completo, se hizo grueso y no fluyó inmediatamente después de exposición a la luz UV.

35 La banda autoadhesiva recubierta se dejó curar durante 24 horas a 25°C y humedad relativa del 50%. La adhesión fue buena. El recubrimiento curado tuvo un dureza de 65 D0 y un brillo de 60° de 82. La bóveda fue transparente. No se observó ondulación de la banda autoadhesiva.

Ejemplo 9

Sistema de Curado por UV catiónico

UVR-6105	91,0
UVR-6000	9,0
UVI-6976	0,05
	100,05

UVR-6105 es una resina epoxi cicloalifática. UVR-6000 es un diluyente epoxi alifático. UVI-6976 es una mezcla de sales de hexafluoroantimoniato triaril sulfonio. Todas estas resinas están disponibles de Dow Chemical.

5 Esta fue un líquido claro, incoloro con una viscosidad de 200 cps.

El recubrimiento se vertió en una banda autoadhesiva redonda, flexible de 2" de diámetro. El recubrimiento se aplicó con un grosor de 0,08". La banda autoadhesiva se pasó bajo una lámpara de UV de intensidad elevada a una velocidad de cinta transportadora de 20'/minuto. La temperatura de la superficie del recubrimiento fue de 109°C.

10 La bóveda continuó curándose después de exposición a la luz UV. Después de la exposición, las muestras se calentaron durante 2 horas a 60°C, para completar el curado, incluyendo el proceso de "curado oscuro".

La adhesión fue buena. La dureza fue de 80D. El recubrimiento curado tuvo un brillo de 60° de 84 y fue claro y transparente. Se observó algo de ondulación de la flexible banda autoadhesiva.

Ejemplo 10

15 Sistema de Curado UV catiónico

UVR-6105	45,5
Resina Epoxi Bisfenol A	45,5
UVI-6976	0,05

UVR-6105 es una resina epoxi cicloalifática. UVI-6976 es una mezcla de sales de hexafluoroantimoniato de triaril sulfonio. Todas las resinas están disponibles de Dow Chemical. La resina epoxi de bisfenol A está disponible de Dow Chemicals como DER 331.

Esta fue un líquido claro, incoloro con una viscosidad de 2000 cps.

20 El recubrimiento se vertió en una banda autoadhesiva redonda, flexible de 2" de diámetro. El recubrimiento se aplicó con un grosor de 0,08". La banda autoadhesiva se pasó bajo una lámpara de UV de intensidad elevada a una velocidad de cinta transportadora de 20'/minuto. La temperatura de la superficie del recubrimiento fue de 61°C.

25 La bóveda continuó curándose después de exposición a la luz UV. Después de la exposición, las muestras se calentaron durante 2 horas a 60°C, para completar el curado, incluyendo el proceso de "curado oscuro".

La adhesión fue buena. La dureza fue de 80D. El recubrimiento curado tuvo un brillo de 60° de 84 y fue claro y transparente. No se observó ondulación de la banda autoadhesiva flexible.

Ejemplo 11

Sistema de Curado por UV catiónico

UVR-6110	33,11
UVI-6976	0,67
Poliol de Poliuretano	33,11
Poliuretano Isocianato	33,11
	100,00

30 Las formulaciones de polioliol de poliuretano e isocianato se dan en el Ejemplo 7.

UVR-6110 es una resina epoxi cicloalifática. UVI-6976 es una mezcla de sales de hexafluoroantimoniato de triaril sulfonio. Estas resinas están disponibles en Dow Chemical.

Esta fue un líquido claro, transparente con una viscosidad de 800 cps.

5 El recubrimiento se vertió en una banda autoadhesiva redonda, flexible de 2" de diámetro. El recubrimiento se aplicó con un grosor de 0,08". La banda autoadhesiva se pasó bajo una lámpara de UV de intensidad elevada a una velocidad de cinta transportadora a 20'/minuto. La temperatura de la superficie del recubrimiento fue de 55°C.

La bóveda continuó curándose después de exposición a la luz UV. Después de la exposición, las muestras se calentaron durante 2 horas a 60°C, para completar el curado, incluyendo el proceso de "curado oscuro".

10 La adhesión fue buena. La dureza fue de 80D0. El recubrimiento curado tuvo un brillo de 60° de 87 y fue claro y transparente. No se observó ondulación de la banda autoadhesiva flexible.

Ejemplo 12

Poliuretano Sililado/Acrilato de Uretano

Resina de Poliuretano Sililado	80,00
Oligómero Acrilato de Uretano del Ejemplo 1	20,00
Fotoiniciador Irgacure 184	2,00

15 El recubrimiento se vertió en una banda autoadhesiva redonda, flexible de 3" de diámetro. El recubrimiento se aplicó con un grosor de 0,08". La banda autoadhesiva se pasó bajo una lámpara de UV de intensidad elevada a una velocidad de cinta transportadora a 20'/minuto. La temperatura de la superficie del recubrimiento fue de 55°C.

Se formó una piel y el cuerpo de la bóveda, aunque no se curó por completo, se hizo grueso y no fluyó inmediatamente después de exposición a la luz UV.

20 La banda autoadhesiva recubierta se dejó curar durante 24 horas a 25°C y humedad relativa del 50%. La adhesión fue buena. El recubrimiento curado tuvo un dureza de 45 D0 y un brillo de 60° de 80. La bóveda fue transparente. No se observó ondulación de la banda autoadhesiva.

Ejemplo 13

Poliuretano Sililado/Monómero de Acrilato

25 Poliuretano Sililado/Acrilato de Uretano

Resina de Poliuretano Sililado	80,00
Acrilato de tetrahidrofurfurilo	20,00
Fotoiniciador Irgacure 184	2,00

30 El recubrimiento se vertió en una banda autoadhesiva redonda, flexible de 3" de diámetro. El recubrimiento se aplicó con un grosor de 0,08". La banda autoadhesiva se pasó bajo una lámpara de UV de intensidad elevada a una velocidad de cinta transportadora a 20'/minuto. La temperatura de la superficie del recubrimiento fue de 55°C. Se formó una piel y el cuerpo de la bóveda, aunque no se curó por completo, se hizo grueso y no fluyó inmediatamente después de exposición a la luz UV.

La banda autoadhesiva recubierta se dejó curar durante 24 horas a 25°C y humedad relativa del 50%. La adhesión fue buena. El recubrimiento curado tuvo un dureza de 55 D0 y un brillo de 60° de 82. La bóveda fue transparente. No se observó ondulación de la banda autoadhesiva.

Ejemplo 14

35 Un resina de bóveda de poliuretano sililada, tal como la descrita en la solicitud de Patente en trámite No. de serie 11/124.077, tuvo una dureza Shore D0 de 40 cuando se curó a 25°C y H.R. del 50% durante 24 horas.

Se preparó un acrilato de uretano con IPDI y acrilato hidroxietilo a una proporción de equivalentes de 1/1. El producto de reacción fue un líquido claro, incoloro. A 25°C la viscosidad fue de 400.000 cps. Este polímero de curado por radiación tuvo una dureza de 90 D.

40 Los dos polímeros se mezclaron de acuerdo con la siguiente formulación:

Resina de Poliuretano Sililado	90,00
Oligómero de Acrilato de Uretano	10,00
Fotoiniciador Irgacure 184	2,00

El recubrimiento se vertió en una banda autoadhesiva redonda, flexible de 3" de diámetro. El recubrimiento se aplicó con un grosor de 0,08". La banda autoadhesiva se pasó bajo una lámpara de UV de intensidad elevada a una velocidad de cinta transportadora a 20'/minuto. La temperatura de la superficie del recubrimiento fue de 57°C.

5 Se formó una piel y el cuerpo de la bóveda, aunque no se curó por completo, se hizo grueso y no fluyó inmediatamente después de exposición a la luz UV.

La banda autoadhesiva recubierta se dejó curar durante 24 horas a 25°C y humedad relativa del 50%. La adhesión fue buena. El recubrimiento curado tuvo un dureza de 70 D0 y un brillo de 60° de 83. La bóveda fue transparente. No se observó ondulación de la banda autoadhesiva.

Tabla 1

Nombre de muestra	Viscosidad		Temperatura del pico de exotermia (°C)	Dureza (shore)	Retracción (%)	
	(cps a 25°C)				Lineal	Densidad
Curable por UV	79	19.000	85	63 DO	0,50	4,09
	87	18.000	94	90 DO	0,64	
	55	54.000	104	90 DO	1,12	4,40
	29	13.600	104	82 DO	1,86	
	54	166.000	146	84 DO	2,14	
Curable por UV catiónico	177	200	75	80 D	0	4,78
Poliuretano bicomponente	808	1.000	26	70 DO	0	5,06

REIVINDICACIONES

1. Método de reducción del tiempo de curado libre de pegajosidad de una composición bicomponente de poliuretano o epoxídica que comprende añadir a la composición una cantidad suficiente de un polímero que se cura con radiación actínica para reducir el tiempo sin pegajosidad y, a continuación, aplicar radiación actínica a la composición mientras se mantiene a una temperatura de, como máximo, 150°C.
- 5 2. Método, según la reivindicación 1, en el que la aplicación de la radiación actínica forma una piel sobre el exterior del recubrimiento.
3. Método, según la reivindicación 1, en el que el polímero de curado por radiación actínica es un polímero de acrilato o una mezcla de polímeros de acrilato.
- 10 4. Método, según la reivindicación 3, en el que el polímero de acrilato se selecciona del grupo que comprende acrilatos de epóxido, acrilatos de uretanos, acrilatos de poliéster, acrilatos de poliéter, acrilatos de epoxi alifático, acrilatos acrílicos y mezclas de los mismos.
5. Método, según la reivindicación 3, en el que el polímero de acrilato es un acrilato de uretano.
6. Método, según la reivindicación 1, en el que el polímero que se cura por radiación actínica es un polímero que se cura por UV catiónico.
- 15 7. Método, según la reivindicación 6, en el que el polímero que se cura por UV catiónico se selecciona del grupo que comprende resinas epoxi cicloalifáticas, polioles de caprolactona, glicidal éter de bisfenol A, monoepóxidos y éteres vinílicos.