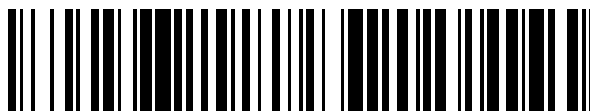


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 408 692**

51 Int. Cl.:

C08F 2/46 (2006.01)

C08F 4/28 (2006.01)

C08F 2/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2008 E 08856142 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2013 EP 2215127**

54 Título: **Método para polimerización por radicales libres y composición polimerizable por radiación obtenida por dicho procedimiento**

30 Prioridad:

28.11.2007 FR 0759377

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

21.06.2013

73 Titular/es:

**A ET A MADER (33.3%)
22/24 RUE ANATOLE FRANCE
59000 LILLE, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (CNRS) (33.3%) y
UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE (33.3%)**

72 Inventor/es:

**LE GUERN, JEAN;
FARGE, HERVÉ;
ALLONAS, XAVIER;
LALEVEE, JACQUES y
FOUASSIER, JEAN PIERRE**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO FACES, José

ES 2 408 692 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

Método para polimerización por radicales libres y composición polimerizable por radiación obtenida por dicho procedimiento.

5 [0001] La presente invención se refiere a un procedimiento de polimerización radicalaria de una composición que incluye un monómero y un aldehído capaz de oxidarse bajo la acción de una radiación y en presencia de oxígeno, para formar un hidroperóxido que va a descomponerse bajo la acción de la propia radiación e iniciar una reacción de polimerización radicalaria. La invención también se refiere a una composición para llevar a cabo dicho procedimiento, así como los productos obtenidos mediante dicho procedimiento.

10 [0002] La reacción de fotopolimerización radicalaria tiene un gran inconveniente asociado con la presencia de oxígeno del aire en el medio reaccional que puede ralentizar o inhibir completamente el proceso de polimerización. Generalmente, el dióxigeno del aire desactiva a los estados excitados y reacciona a la misma vez con los radicales iniciadores y macrorradicales de propagación (acrílico, de estireno ...) para formar radicales peroxilo. Estas últimas especies no se activan en cuanto al doble enlace del monómero. No pueden iniciar y participar eficazmente en la reacción de polimerización.

15 [0003] Dado que la mayoría de las aplicaciones industriales tienen lugar al aire libre, se puede concebir fácilmente el interés por encontrar soluciones que permitan superar las desventajas asociadas con la presencia de oxígeno en el aire durante la reticulación.

[0004] Diferentes soluciones se han demostrado como posibles:

- 25 – el uso de condiciones de fotopolimerización de laminado (la muestra se cubre con una película polimérica impermeable al oxígeno del aire lo que evita la contaminación por el oxígeno en el ambiente);
 – la reticulación bajo una atmósfera controlada, normalmente cerrada por una mezcla de gas inerte (nitrógeno, argón, dióxido de carbono);
 – la introducción de aminas en el medio reaccional (estas son susceptibles de reaccionar con los radicales de peróxido para formar hidroperóxidos y radicales iniciadores aminoalquilos);
 30 – la conversión del dióxigeno en su estado singular $1O_2$ que puede, posteriormente, ser capturado por un compuesto adecuado derivado de isobenzofuran derivado, por ejemplo;
 – el aumento de la reactividad intrínseca del sistema fotoiniciador bien por el aumento de la intensidad de las lámparas UV, o bien mediante el uso de mayores cantidades de fotoiniciadores.

35 [0005] Estos diferentes enfoques no siempre son comercialmente viables, lo que limita el campo de aplicación del fotopolímero.

40 [0006] Se conoce por el documento EP 1.409.558 el hecho de polimerizar las moléculas que tienen doble enlace carbono-carbono con un sistema iniciador que incluye: un acelerador, un peróxido donante de oxígeno y un aldehído con fórmula general $R-CH=O$, R siendo éste un radical que tiene al menos un átomo de carbono. El procedimiento descrito en este documento consta de cuatro pasos:

- 45 – el acelerador reacciona con el agente generador de oxígeno para producir un agente donante de oxígeno;
 – el aldehído se oxida mediante éste agente donante de oxígeno generado y, eventualmente, mediante el oxígeno disuelto o presente en la superficie, para formar un hidroperóxido;
 – el hidroperóxido reacciona con el resto del acelerador para producir una especie de radicalaria $RCO_2 \cdot$ que iniciará la reacción de polimerización;
 – la polimerización radicalaria de los monómeros u oligómeros que poseen un doble enlace carbono-carbono.

50 [0007] Este procedimiento permite que sea posible polimerizar en poco espesor y de manera bien controlada monómeros vinílicos y especialmente acrílicos o metacrílicos, por lo generalmente fuertemente inhibidos por el oxígeno del aire que tiende a difundirse en el producto en estado líquido.

55 [0008] El uso industrial de este procedimiento ha puesto de relieve una limitación debido a un defecto en la polimerización sobre una fina capa en la superficie. En efecto, siempre permanece, en el aire libre, una fina capa de monómeros no polimerizados que bloquean el uso en revestimientos tales como el barniz, la pintura o diversos revestimientos. Se identificó que en esta fina capa, la oxidación es demasiado rápida y demasiado alta. En efecto, el hidroperóxido formado por la oxidación del aldehído se somete a una segunda etapa de oxidación, dando lugar a un ácido y, por lo tanto, ya no es capaz de actuar sobre los dobles enlaces carbono-carbono.

60 [0009] Para solucionar el problema, se propuso bloquear la oxidación en la superficie mediante la incorporación en la composición, además de los tres productos anteriormente citados, un fotoiniciador que, bajo exposición a rayos UV, puede polimerizar una fina capa de superficie creando así una pantalla al oxígeno del aire. Este conocido procedimiento que consiste en utilizar una polimerización UV para crear una pantalla e iniciar el endurecimiento protegido del aire. Se explica, por ejemplo, en el documento EE.UU. 4.605.465.

65

[0010] Por otra parte, se conocen por el documento WO 2004/104051 sistemas fotoiniciadores que usan un co-iniciador a base de amina combinada con un aldehído para disminuir la inhibición provocada por el oxígeno. En efecto, la reactividad del aldehído sobre la amina es mayor que sobre oxígeno del aire.

5 [0011] El propósito de la presente invención es proponer un nuevo sistema polimerizable que no se inhiba en presencia de oxígeno. Sorprendentemente, los solicitantes han puesto de relieve que una reacción de polimerización radicalaria de cualquier molécula que contenga al menos un doble enlace carbono-carbono puede tener lugar en presencia de oxígeno en el aire, utilizando como único sistema iniciador un aldehído, cuando éste se somete a la acción de la radiación, como por ejemplo el bombardeo electrónico o rayos UV. En estas condiciones se ha podido
10 comprobar que el oxígeno mejoraba la polimerización permitiendo alcanzar superficies "tack free", es decir, secas al tacto.

[0012] La presente invención se refiere, en un primer aspecto, a un procedimiento de polimerización radicalaria de una composición polimerizable bajo una radiación dada (tales como los rayos UV, visibles o por bombardeo electrónico) y que incluye un monómero que al menos posee un doble enlace carbono-carbono y, como único sistema iniciador, un aldehído capaz de formar un hidroperóxido en la presencia del oxígeno del aire y bajo la acción de dicha radiación, que consta de las siguientes etapas:

20 i) una etapa de oxidación del aldehído bajo la acción de dicha radiación y en presencia de oxígeno para formar un hidroperóxido,

ii) una etapa de descomposición de dicho hidroperóxido bajo la acción de dicha radiación para formar al menos un radical capaz de iniciar la polimerización de dicho monómero que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono, y

25 iii) una etapa de polimerización de dicho monómero.

[0013] Entendemos por iniciador un compuesto químico que permite iniciar la reacción de polimerización radicalaria. No debe confundirse con un co-iniciador, que reacciona con el iniciador, bien para iniciar la reacción de polimerización por reacción del iniciador con el co-iniciador, bien con el fin de unirse a la acción del iniciador, y aumentar la velocidad de la reacción de polimerización.

30 [0014] El oxígeno en el aire en el oxígeno atmosférico y se refieren al mismo compuesto en la presente solicitud.

[0015] A diferencia de los métodos existentes de polimerización radical, donde el oxígeno tiene un efecto inhibitorio en la polimerización de moléculas que tienen al menos un enlace carbono-carbono doble, el oxígeno en el aire que se necesita para la reacción de la oxidación del aldehído y por lo tanto promueve la reacción de polimerización de estas moléculas.

40 [0016] En una variante, estando dicha composición transparente a la luz ultravioleta o visible, o electrón-permisivo, la polimerización del monómero se lleva a cabo en todo el espesor de la composición sin la adición de energía térmica.

[0017] En una variante, dicha composición sea suficientemente transparente a los electrones o rayos ultravioleta o permisivos o irradiada suficientemente, la energía se suministra calor a dicha composición, preferiblemente pasándolo a través de una cámara calentada, a una temperatura que varía de 30 ° C a 60 ° C, lo que permite la polimerización de dicha composición a través de su espesor.

45 [0018] En una realización, un acelerador, tal como una sal metálica tal como la sal de cobalto se añade a dicha composición para aumentar la velocidad de descomposición del hidroperóxido formado después de dicha etapa de oxidación, preferiblemente fotoquímica, aldehído.

50 [0019] La invención se refiere, de acuerdo con un segundo aspecto, una composición polimerizable por radiación dado para la aplicación del procedimiento descrito en una de las alternativas anteriores, que comprende un monómero que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono en el que el doble enlace que comprende, como el sistema iniciador único, un aldehído según la reivindicación 1, adaptado para formar un hidroperóxido en la presencia de aire y bajo la acción de dicha radiación.

55 [0020] Se ha encontrado que los aldehídos sólo una vez irradiado, puede iniciar una reticulación dobles enlaces vinilo favorecidos en contacto con el aire por foto-oxidación de la misma hidroperóxido de aldehído descompuesto por la radiación para crear un radical.

60 [0021] El fenómeno se puede explicar como sigue: bajo irradiación de luz y sin adición necesaria de aceleradores o catalizadores, el aldehído se oxida en contacto con el oxígeno y se convierte en hidroperóxido. Este último, sujeto a la radiación (UV o haz de electrones) se descompone y se crea un radical que se añade a la polimerización de vinilo doble enlace resultante.

- [0022] El mecanismo que se muestra en el diagrama en la Figura 1 adjunta se propone para explicar la función de un aldehído en general (aquí, benzaldehído) para iniciar una reacción de polimerización radical bajo la acción de la radiación.
- 5 [0023] Iniciadores de la polimerización por radicales estaban rodeados.
- [0024] En una realización, la radiación es una radiación que tiene una longitud de onda dentro del rango de ultravioleta o visible.
- 10 [0025] En una realización, la radiación es el bombardeo de electrones.
- [0026] El aldehído se selecciona entre el grupo: benzaldehído, 1-dodecanal, 3,7-dimetil-2,6-octadienal, 2,6-dimetil-5-heptenal, la Anthraldehyde.
- 15 [0027] Cada aldehído tiene un espectro de absorción de luz propia. Así, benzaldehído absorbente de radiación en el ultravioleta excitado por fotopolimerización usando una lámpara que emite rayos ultravioleta, a diferencia por ejemplo antraldéhyde que absorbe radiación en el intervalo visible y es por lo tanto, excitado por la fotopolimerización usando una lámpara que emite rayos visibles. En este último caso, ventajosamente, la luz del sol es posible, lo que elimina el uso de una fuente de radiación.
- 20 [0028] En una variante, la proporción en peso de aldehído en la composición es de 0,01% a 20%.
- [0029] La invención, en otro aspecto, el uso de la composición polimerizable de acuerdo con una de las variantes solos o en combinación como se ha descrito anteriormente para la fotopolimerización radical de la superficie en oxígeno del aire.
- 25 [0030] Ventajosamente, no es necesario añadir un donante de oxígeno a la composición polimerizable. El uso del oxígeno del aire presente en la superficie y se disuelven en la composición, sin ninguna película impermeable al aire o se forma añadida es suficiente para lograr la polimerización completa de la composición sin efecto en la superficie de la película tackant polimerizado.
- 30 [0031] La invención, en otro aspecto, el uso de la composición polimerizable de acuerdo con una de las variantes solos o en combinación como se describe anteriormente para el laminado de fotopolimerización radical.
- 35 [0032] Para laminado se entiende que más capas formadas de la composición según la invención se apilan, estando dichas capas opcionalmente cargada, incluyendo fibras de refuerzo, y luego se somete a la radiación para polimerizar dado en todo el espesor de dichas capas. No película impermeable al oxígeno de aire está interpuesto entre dichas capas, y el oxígeno del aire presente en la superficie del laminado se forma o se disuelve en el espesor de este último reacciona con el aldehído bajo la radiación efecto.
- 40 [0033] En otro aspecto, la invención se refiere al uso de un aldehído tal como sistema iniciador uno, capaz de formar un hidroperóxido en la presencia de oxígeno y bajo la acción de una radiación dada, por polimerizar en presencia de aire y bajo dicha radiación una composición a base de al menos un monómero que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono.
- 45 [0034] Otras características y ventajas de la invención resultarán evidentes tras la lectura de la descripción detallada y de las realizaciones que siguen, así como las figuras adjuntas en las que:
- 50 - la Figura 2 muestra la cinética de fotopolimerización de HDDA (1,6-hexanodiol diacryle) con tres sistemas iniciadores diferentes: un DMPA (1%), b) benzaldehído (3%) c) benzaldehído / trietilamina (3% / 2%), siendo los porcentajes en peso;
- la Figura 3 muestra la cinética de fotopolimerización de Ebecryl 605 (irradiación policromática) laminado. Leyenda: a EDB-, b-1-dodecanal, c-benzaldehído, 3,7-dimetil-d-2,6-octadienal, E 3-- (4-isopropilfenil)-2-metilpropanal;
- la Figura 4 muestra la cinética de polimerización de Ebecryl 605 (irradiación policromática) en el aire. Leyenda: a-EDB, b-1-dodecanal, c-benzaldehído, d-3-(4-isopropilfenil)-2-metilpropanal;
- 55 - la Figura 5 muestra la tasa de conversión en el tiempo, de diferentes composiciones según la invención. De Ebecryl 605, que contiene 3% en peso de benzaldehído, se mezcla con los siguientes productos. Leyenda: A-Co (II) 2-etilhexanoato (0,3%), b-di-terc-butilo (1%), c-Co (II) 2-etilhexanoato (0,3%) y peróxido de di-terc-butilo (1%).
- [0035] La presente invención se refiere, en un primer aspecto, una composición polimerizable en una radiación dada (tal como UV o haz de electrones), comprendiendo dicha composición un monómero que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono y, como el sistema iniciador único, un aldehído capaz de formar un hidroperóxido en presencia de oxígeno y bajo la acción de la radiación, dijo.
- 60 [0036] Aldehídos cubiertos por la presente invención corresponden a la fórmula general: $R - CH = O$, donde R es un compuesto que comprende al menos un átomo de carbono. El radical R es donante de electrones más, más la formación de un grupo hidroperóxido in situ se ve favorecida.
- 65

[0037] En esta composición, el aldehído está presente a una concentración de 0,01% a 20% en peso.

[0038] En el caso general de aldehídos, un auto-oxidación térmica puede causar la formación de radicales en el medio ambiente [1-2] (los números entre corchetes se refieren a las referencias aparecen al final de la descripción). El fenómeno de auto-oxidación a veces puede ser mejorada por radiación (irradiación de luz o haz de electrones). Bajo estas condiciones, los aldehídos pueden desempeñar tanto la función del fotoiniciador y co-iniciador. La formación de radicales acilo, altamente eficaces para iniciar la polimerización, se obtiene por medio de un hidroperóxido. Los radicales así liberados son reactivos y pueden iniciar la polimerización por adición a través del doble enlace de la función de acrilato.

[0039] La invención se refiere, de acuerdo con un segundo aspecto, un método de polimerización por radicales de una composición que es polimerizable por una radiación dada y que comprende un monómero que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono y, como el sistema de catalizador sólo, un aldehído capaz de formar un hidroperóxido en presencia de aire y bajo la acción de dicha radiación, caracterizado porque dicho método comprende:

- i) una etapa de oxidación del aldehído bajo la acción de dicha radiación en presencia de oxígeno para formar un hidroperóxido,
- ii) una etapa de descomposición de dicho hidroperóxido bajo la acción de dicha radiación para formar al menos un radical capaz de iniciar la polimerización de dicho monómero que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono, y
- iii) una etapa de polimerizar dicho monómero.

[0040] Si la composición es transparente a UV o si permite el paso de los electrones, la polimerización continuará a través de todo el espesor de la composición. Los aldehídos tienen hidrógenos lábiles. De hecho, las constantes de velocidad de abstracción de hidrógeno muy alto, entre un radical tal como terc-Butoxyl ($\cdot tBu$) y varios aldehídos se obtuvieron ($k = 10^7-10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Los aldehídos pueden jugar al mismo tiempo el papel de un fotoiniciador y un iniciador de co-, siempre que absorben la luz. Los radicales así liberados son reactivos y pueden iniciar la polimerización por adición a través del doble enlace de la función de acrilato.

[0041] Además, los radicales de superficie creada por la foto-oxidación se extendió con el espesor de participar en la polimerización de todo el espesor del material (véanse los ejemplos 5-7 a continuación).

[0042] Es posible, en el contexto de la invención, para añadir un tipo clásico I fotoiniciador (por ejemplo 2,2-dimetoxifenil acetofenona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona - Irgacure 1173) o un fotoiniciador de tipo II (por ejemplo, isopropiltioxantona (ITX) / Ethyldimethylaminobenzoate (EDB)) que puede acelerar la polimerización en masa (véase el Ejemplo 8 más adelante).

[0043] La invención se comprenderá mejor con la lectura de las realizaciones presentadas a continuación. La cinética de la conversión de los dobles enlaces acrílicos se controlaron usando espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier. Una supervisión en tiempo real del proceso de polimerización es posible [3]. El dispositivo de irradiación es una lámpara de xenón-mercurio espectros de emisión típico de lámparas industriales.

Ejemplo 1. Caso de 1,6-hexanodiol-diacryle (HDDA)

[0044] Una primera serie de reacciones de fotopolimerización se llevó a cabo usando el aldehído sólo para iniciar la operación en el área bajo oxígeno.

[0045] Los resultados se compararon con los obtenidos utilizando un fotoiniciador de referencia es 2,2-dimetoxifenil acetofenona (DMPA). [3] Sistema de aldehído / amina se usó también en comparación con el aldehído solo.

[0046] La cinética de fotopolimerización de HDDA obtenido con tres sistemas iniciadores diferentes: un DMPA (1%), b) benzaldehído (3%) c) benzaldehído / trietilamina (3% / 2%) (siendo los porcentajes en peso) se dan en la Figura 2.

[0047] Las tasas máximas de polimerización (R_p) se agrupan Tabla I.

Tabla I

Iniciadores	$R_p / [M_0] * 100$
DMPA	33
Benzaldehído	11,1
Benzaldehído / trietilamina	20,7

[0048] Cabe señalar, de acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 2, la eficiencia de benzaldehído, que sólo logra una tasa de conversión de aproximadamente el 70% en menos de 10 segundos de irradiación. Esta

eficacia se ve reforzada por la presencia de una amina tal como trietilamina (velocidad de polimerización se duplica). En ambos casos, la velocidad es menor que la de referencia (DMPA). Sin embargo, en vista de la extrema reactividad de la fotoquímica último modo compuesto [3] sistemas basados en benzaldehído parecen ser muy eficaces y prometedores. La tasa de conversión final es mayor en el caso del sistema de benzaldehído / amina de DMPA (82% en lugar del 77% al año), que es un elemento muy interesante para aplicaciones en exteriores. Observamos que el benzaldehído es suficiente como el sistema iniciador suela y proporciona una superficie seca al tacto a diferencia de los resultados obtenidos con el benzaldehído par / amina. En efecto, el aldehído reacciona con la amina en la prioridad y no proporciona su papel como una esponja del oxígeno del aire presente en la superficie y se disuelven en la composición polimerizable.

Ejemplo 2 Caso de 605 ebecryl

[0049] Para evaluar el potencial de aldehídos como los sistemas de fotoiniciadores, otro sistema acrílico ha sido probado (Ebecryl 605 - Cytec). Este último se caracteriza por una viscosidad mayor que la HDDA. Para estos experimentos, se comparó el sistema de aldehídos ITX / EDB (isopropiltioxantona / Ethyldimethylaminobenzoate) ampliamente utilizados en la industria (tipo de sistema fotoiniciador II).

[0050] Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla II siguiente, que muestra la velocidad máxima de polimerización (R_p) y sistemas iniciadores estudiado las propiedades del polímero formado en el aire.

[0051] Cabe señalar que el sistema es muy eficaz benzaldehído es decir, equivalente ITX / EDB bajo oxígeno. Sistema mediante laminado, se entiende en la siguiente descripción que una película impermeable al oxígeno se proporciona a la superficie exterior de la composición antes de la exposición a la radiación. Un punto clave es mejorar la velocidad de polimerización (R_p) entre el sistema y enrollado en el sistema bajo el oxígeno atmosférico. Es importante obtener una aplicación práctica en aire (pintura, ...). En el caso del sistema de benzaldehído, el polímero final tiene propiedades interesantes, por ejemplo que esté seco al tacto, y tiene una mayor tasa de conversión ITX / EDB y un equivalente de dureza de la superficie.

Tabla II

Sistema	Laminado $R_p / [M0] * 100$	$R_p / [M0] * 100$	En aire Conversión final (%)	Dureza Persoz
ITX / EDB	39	31,7	75	320
Benzaldehído	23,6	30	81	325

Ejemplo 3. Eficacia de los aldehídos como fotoiniciador-coiniciador

[0052] Los aldehídos se sospecha que tienen hidrógenos lábiles. Se puede jugar el papel de un fotoiniciador y co-iniciador al mismo tiempo si se les somete a la radiación (UV o haz de electrones). Los radicales así liberados son reactivos y pueden iniciar la polimerización por adición a través del doble enlace de la función de acrilato.

[0053] Los resultados de polimerización obtenidos por RT-FTIR se resumen en la Tabla 3 y la cinética de la polimerización se dan en las Figuras 3 y 4. El sistema de referencia es el sistema ITX / EDB (isopropiltioxantona / éthyldiméthylaminobenzoate) ampliamente utilizados en la industria (tipo de sistema fotoiniciador II). Tabla III a continuación muestra las tasas de polimerización y la conversión final R_p tarifas para Ebecryl 605 (laminado polimerización iniciada por aire o bajo diferentes aldehídos).

Tabla III

Iniciador sistema	$R_p * 100 / [M0]$	Laminado Conversión final (%)	$R_p * 100 / [M0]$	En aire Conversión final (%)
Referencia: ITX / EDB	39	79,6	31,7	73
1-dodecanal	19,9	78	16	82
3,7-dimetil-2,6-octadienal	3,7	65	3,2	62,6
2,6-dimetil-5-heptenal	5,8	49,7	6,7	72,6
3 - (4-isopropilfenil)-2-metilpropanal	11,1	72,8	11,8	71,8
decanal	2,9	62,2	6,3	68,2
trans-Dic-4-enal	1,5	55	3,3	66,7
hexanal	4,8	72,3	6,9	76,3
nonanal	2,6	60,9	7,3	75,7
méthylthiobutanal	2,4	56	4,3	63,3
benzaldehído	23,6	82,7	30	86,4
5-metil-2-furil-butanal	2,7	61,4	4,4	71

[0054] Los resultados se resumen en la Tabla III, se puede concluir que los aldehídos son generalmente eficaces incluso si las velocidades son inferiores a la EDB. Sólo 1-dodecanal y benzaldehído son muy eficaces. Observamos que las tasas de polimerización de aldehídos y tasas de conversión son generalmente lógicamente y de acuerdo con la invención, en el mejor de oxígeno en laminado.

5

Ejemplo 4. Sistema iniciador acrílico matriz: aldehídos Conciencia

[0055] Los aldehídos pueden también actuar como el donante de hidrógeno (coiniciador) en un sistema de dos componentes en la presencia de ITX como sensibilizador con la labilidad del enlace C-H.

10

[0056] ITX absorbe la luz y entra en el estado excitado de triplete, una desactivación del estado excitado se produce en presencia de un aldehído a través de una reacción de transferencia de hidrógeno. Este mecanismo permite la formación de iniciar radicales que desencadenan la reacción de fotopolimerización.

[0057] Esta reacción se superpone a la reacción de aceptor / donante de aldehídos a partir de la anterior

[0058] Los resultados se muestran en la Tabla IV siguiente, que muestra la polimerización tasas de Rp y las tasas de conversión laminado en aire en presencia de sistemas ITX / Co-iniciador y los valores de dureza Persoz "bajo aire."

20

Tabla IV

ITX / Co-iniciador	Laminado		En aire		Dureza Persoz
	Rp*10 ⁰ /[M0]	Conversión final (%)	Rp*100/[M0]	Conversión final (%)	
EDB	39	79,6	31,7	73	360
1-dodecanal	26,8	83,7	21,2	87	339
3,7-dimetil-2,6-octadienal	12,8	82,5	22,2	85	340
2,6-dimetil-5-heptenal	29,5	81	34	85,6	352
3 - (4-isopropilfenil)-2-metilpropanal	25	83	28	84	355
decanal	22,8	82	8,4	71	356
trans-Dic-4-enal	13,4	82	21,3	84,5	351
hexanal	25	84,5	19,8	83	343
nonanal	19	79	18,9	85	347
méthylthiobutanol	21,4	80,7	14,5	72,6	367
benzaldehído	44	81,6	40,5	87	370
5-metil-2-furil-butanol	31,4	80	29	76	357

25

30

35

40

[0059] Estos resultados demuestran que los aldehídos son generalmente eficaces y se puede obtener una conversión significativa, benzaldehído está dando una velocidad de polimerización (Rp) y la tasa de conversión de las del compuesto de referencia (EDB).

45

[0060] Como ya se ha comparado entre la polimerización y enrollado bajo el oxígeno en el aire, se observa que el 3,7-dimetil-2,6-octadienal, 2,6-dimetil-5-heptenal, 3 - (4-isopropilfenil)-2-metilpropanal y trans-dec-4-enal poseen velocidades de polimerización bajo oxígeno mayor que el laminado.

50

[0061] Persoz valores de dureza son muy elevados, con benzaldehído arrojó un valor de 370. Acerca de ángulos de contacto (no reportado), aldehídos conducir a valores cercanos a la EDB. No hubo diferencia significativa en términos de hidrofobicidad con la referencia.

Ejemplo 5. Adición de una sal de cobalto en el aldehído

[0062] Un cobalto (Co (II) 2-etilhexanoato (Aldrich)) se añadió a 0,3% en peso en un monómero acrílico (Ebecryl 605) que contiene 3% en peso de benzaldehído. Un curado muy rápido se obtiene con una conversión del 90% en menos de un minuto (bajo el oxígeno atmosférico), representada en la figura 5 por la curva a. El polímero final es particularmente seco al tacto.

60

Ejemplo 6. Adición de un peróxido a aldehído

5 [0063] Un peróxido (peróxido de di-terc-butilo) se añadió a 1% en peso en un monómero acrílico (Ebecryl 605) que contiene 3% en peso de benzaldehído. Un curado muy rápido se obtiene con una conversión del 90% en menos de un minuto (en el aire), representada en la figura 5 por la curva b. El polímero final es particularmente seco al tacto.

Ejemplo 7. Adición de una sal de cobalto y un peróxido a aldehído

10 [0064] Un cobalto (Co (II) 2-etilhexanoato (Aldrich)), y un peróxido (peróxido de di-terc-butilo) se añadieron a 0,3% y 1% en peso en un monómero acrílico (Ebecryl 605) que contiene 3% en peso de benzaldehído. Un curado muy rápido se obtiene con una conversión del 90% en menos de un minuto (en el aire), que se muestra en la figura 5 como curva c. El polímero final es particularmente seco al tacto.

Ejemplo 8. Adición de un fotoiniciador Ladit composición clásica

15 [0065] Un fotoiniciador Irgacure Classic 1173 (Ciba) se añadió a 1% en peso en una composición de Bcure se describe en el documento EP 1409558 (el monómero acrílico es Ebecryl 605). Un fotopolimerización extremadamente rápido se obtiene con una conversión del 80% en menos de un segundo (en el aire). El polímero final es particularmente seco al tacto gracias a la participación de benzaldehído a la superficie fotoiniciación.

20 REFERENCIAS

[0066]

25 [1] A. Andy Parsons, "Introducción a la Química de Radicales Libres", Blackwell Publishing, 2000.

[2] J. Perkins, "Química Radical: los fundamentos", Oxford Química Primers de 2001.

30 [3] a) JP Fouassier "fotoiniciación, fotopolimerización y fotocurado: Fundamentales y Aplicaciones", Hanser Publishers, New York, 1995 b) "Fotoquímica y curado UV: Nuevas tendencias", JP Fouassier Ed, Orientación a la Investigación, Trivandrum , 2006

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método de polimerización por radicales de una composición que es polimerizable bajo una radiación dada y que incluye un monómero que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono y, como sistema iniciador único, un aldehído capaz de formar un hidroperóxido en presencia de oxígeno del aire y bajo la acción de dicha radiación, que incluye las siguientes etapas:
- 10 i) una etapa de oxidación del aldehído bajo la acción de dicha radiación en presencia de oxígeno, para formar un hidroperóxido,
ii) una etapa de descomposición de dicho hidroperóxido bajo la acción de dicha radiación para formar al menos un radical capaz de iniciar la polimerización de dicho monómero que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono, y
iii) una etapa de polimerización de dicho monómero.
- 15 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque siendo dicha composición transparente a la radiación ultravioleta o visible, o permisiva a los electrones, la polimerización del monómero interviene en todo el espesor de la composición sin la adición de energía térmica.
- 20 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque siendo dicha composición insuficientemente transparente, permisiva a los electrones, rayos UV o insuficientemente irradiada, la energía térmica se suministra a dicha composición, preferiblemente haciéndola pasar a través de una cámara climatizada a una temperatura que varía de 30 °C a 60 °C, lo que permite la polimerización de dicha composición a través de su espesor.
- 25 4. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que un acelerador, tal como una sal metálica, como la sal de cobalto, se añade a dicha composición para aumentar la velocidad de descomposición del hidroperóxido formado tras dicha etapa de oxidación, preferiblemente fotoquímica, del aldehído.
- 30 5. Composición polimerizable bajo una radiación dada, para la aplicación del procedimiento descrito según una de las reivindicaciones 1 a 4, que incluye un monómero que tiene al menos un enlace carbono-carbono doble caracterizado porque incluye, como sistema iniciador único, un aldehído capaz de formar un hidroperóxido en la presencia de oxígeno y bajo la acción de dicha radiación, habiendo seleccionado el aldehído entre el grupo:
- benzaldehído, 1-dodecanal, 3,7-dimetil-2,6-octadienal, 2,6-dimetil-5-heptenal, antraldehído.
- 35 6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 5 en la que dicha radiación es una radiación que tiene una longitud de onda dentro del rango de las ultravioletas o visibles.
7. Una composición de acuerdo a la reivindicación 6 en la que dicha radiación es un haz de electrones.
- 40 8. Composición según una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizada porque la proporción en peso de aldehído es de 0,01% a 20%.
- 45 9. Uso de una composición polimerizable bajo una radiación dada para la aplicación del procedimiento descrito según una de las reivindicaciones 1 a 4, incluyendo dicha composición polimerizable un monómero que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono como único sistema iniciador, un aldehído capaz de formar un hidroperóxido en presencia de oxígeno y bajo la acción de dicha radiación para la fotopolimerización de radicales en superficie bajo el oxígeno del aire.
- 50 10. Uso de una composición polimerizable por radiación dada para la aplicación del procedimiento descrito según una de las reivindicaciones 1 a 4, incluyendo dicha composición polimerizable un monómero que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono y como sistema único iniciador, un aldehído capaz de formar un hidroperóxido en presencia de oxígeno y bajo la acción de dicha radiación para la fotopolimerización de radicales en laminado, ninguna película impermeable al oxígeno se interpone entre las diferentes capas de dicha composición de superpuesta y que forman dicho laminado, de ese modo el oxígeno del aire presente en la superficie del laminado formado o disuelto en el espesor de dicho laminado se lleva a reacción con el aldehído bajo la acción de dicha radiación.
- 55 11. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 y 10 que incluye una composición polimerizable según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8.
- 60 12. El uso de un aldehído como sistema iniciador único, capaz de formar un hidroperóxido en presencia de oxígeno y bajo la acción de una radiación dada, para polimerizar en presencia de aire y bajo dicha radiación una composición sobre la base de al menos un monómero que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono.

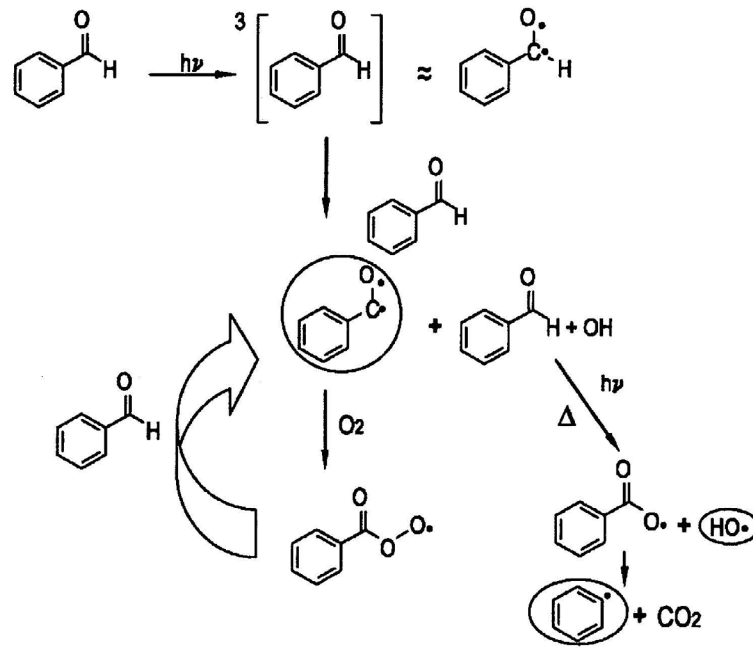


FIG.1

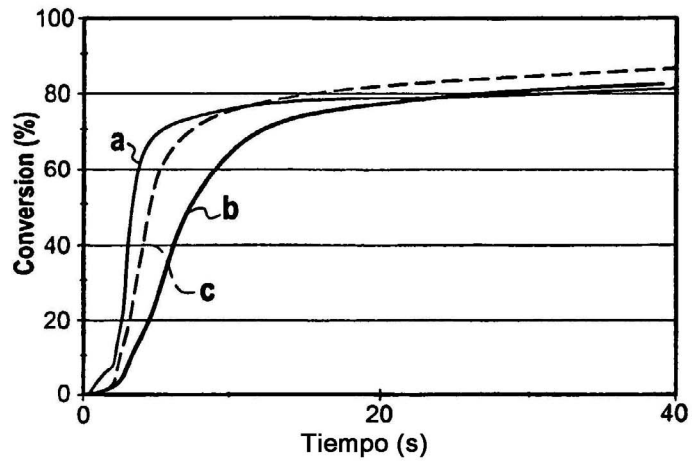


FIG.2

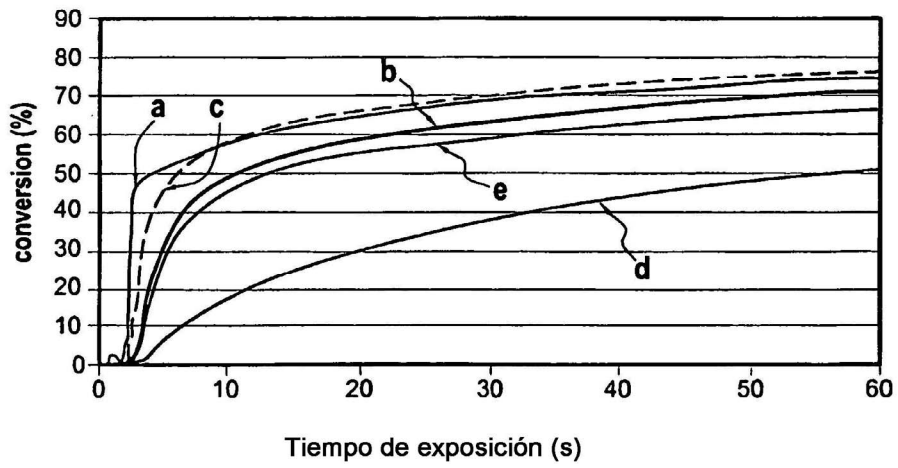


FIG.3

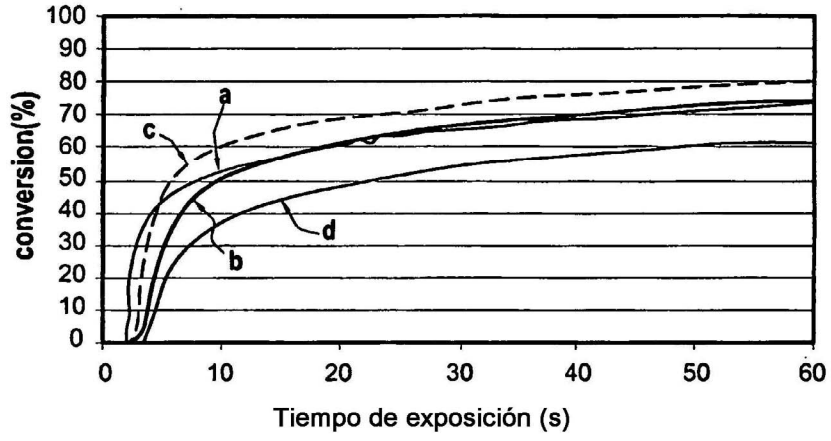


FIG. 4

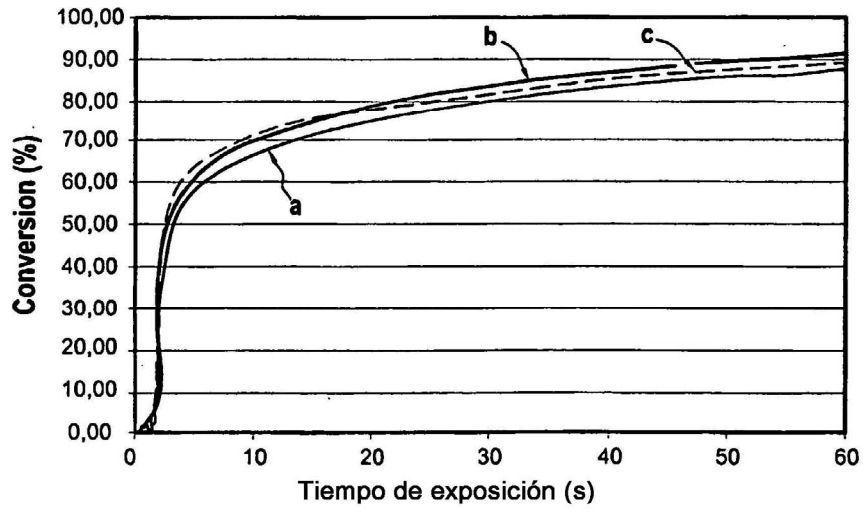


FIG. 5