

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 99.252

REQUERENTE: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, industrial, com sede em D-6230 Frankfurt am Main 80, república Federal Alemã

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SAIS DO ÁCIDO ACIL-(2-'-HIDROXI-BIFENIL-2-IL)-FOSFINICO E A SUA UTILIZAÇÃO"

INVENTORES: HANS-JERG KLEINER, JOACHIM GERSDORF, UDO BASTIAN

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

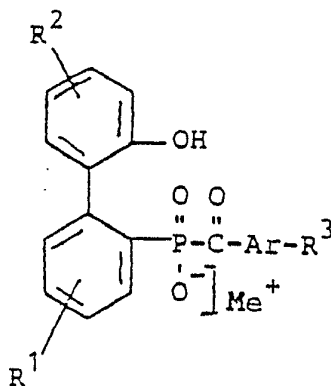
19 de Outubro de 1990 No.P 40 33 215.2, na República Federal Alemã

99.252

MEMÓRIA DESCRITIVA

Resumo

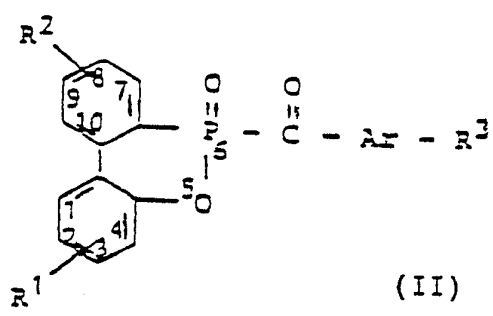
O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de sais do ácido acil(2'-hidroxi-bifenil-2-il)-fosfónico de fórmula (I)



HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT


"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SAIS DO ÁCIDO ACIL-(2'-HIDROXI-BIFENIL-2-IL)-FOSFÍNICO"

em que R¹ a R³ representam, por exemplo, hidrogénio ou alquilo, Ar representa um radical hidrocarboneto aromático; e Me representa, por exemplo, um catião de um metal alcalino; através da reacção de 6-acil-(5H)-dibenz[1,2]oxafosforin-6-óxidos de fórmula (II)



com sais do ácido carbónico de fórmula MeHCO₃ (III) ou Me₂CO₃ (IV) sendo que os sais de fórmula (IV) a reacção se realize em presença de água.

Além disso, o invento diz respeito à utilização dos referidos compostos de fórmula (I) como foto-iniciadores (foto-activadores) em massas foto-polimerizáveis, de preferência massas foto-polimerizáveis aquosos.

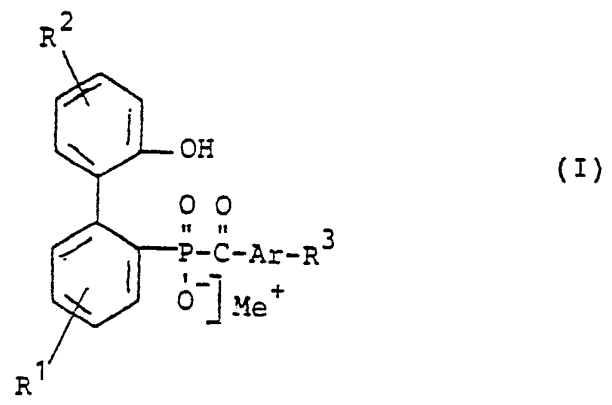


Conhecem-se já vários foto-iniciadores à base de ésteres de ácidos acil-fosfínicos e óxidos de acil-fosfanos (cf. Primeira publicação da patente europeia nº 7508). também a primeira publicação da patente europeia nº 304 782 revela, para esta finalidade, acil-(6H)-dibenz- [c,e] [1,2] -oxafosforin-6-óxidos. No entanto, os referidos compostos não são apropriados para serem utilizados como foto-iniciadores em massas aquosas, susceptíveis de sofrer foto-polimerização. É verdade que já se tenham descrito (cf. a primeira publicação da patente europeia nº 62 839) sais de ácidos acil-fosfínicos para serem empregados como foto-iniciadores em sistemas aquosos; no entanto, um factor desvantajoso, neste contexto, representa a preparação dispendiosa desses sais, durante a qual, por ex., se formam óxidos de alquilos como produtos secundários.

O presente invento pretende idealizar novos compostos à base de acilo-fósforo, que não apresentem as desvantagens inerentes aos compostos preparados segundo processos realizados de acordo com o actual nível da técnica e que, em especial, possam ser preparados de maneira especialmente simples, correspondendo embora às elevadas exigências da prática e que também possam ser utilizados sem qualquer problema em massas aquosas foto-polimerizáveis.

O presente invento refere-se a um processo para a preparação de sais de ácidos acilo-(2'-hidroxibifenil-2-il)-fosfínicos de fórmula (I)

~~Handwritten scribbles~~



em que cada um dos radicais R^1 , R^2 e R^3 poderá estar presente uma vez ou várias vezes, e de preferência, não poderá estar presente mais de 3 vezes, e em que

R^1 a R^3 , independentemente um do outro, representam hidrogênio, um radical alquilo ou alcoxi com respectivamente 1 a 6, de preferência 1 a 4 átomos de carbono, ou halogênio com um número atômico de 9 a 35, de preferência cloro,

Ar significa um radical hidrocarboneto aromático contendo 6 a 10 átomos de carbono e

Me representa um catião de pelo menos um metal alcalino, de preferência, com um número atômico de 3 a 19, ou $N(R^4)_4^+$, em que os radicais R^4 são idênticos ou diferentes e representam um radical alquilo com 1 a 6, de preferência 1 a 4 átomos de carbono, caracterizado por se fazer reagir 6-acil-(6H)-dibenz-[c,e]-1,2-oxafosforin-6-óxidos de fórmula (II)

- a) pelo menos um dos radicais R^1 e R^2 e, de preferência, ambos estes radicais, representam hidrogénio,
- b) o radical R^3 representa hidrogénio ou pelo menos um radical alquilo, de preferência, representa um a três radicais alquilo, em especial, radicais metilo,
- c) o radical Ar representa um anel benzénico.

Alquilo ou alcoxi, presentes nos radicais R^1 a R^3 , significam sobretudo metilo ou etilo.

Exemplos de grupos alquilo são os radicais metilo, etilo e propilo, isopropilo e os diferentes radicais butilo; são radicais preferidos os dois mencionados em primeiro lugar e, em especial, metilo. Exemplos de radicais alcoxi preferidos são metoxi e etoxi, em especial metoxi.

Além dos compostos indicados nos exemplos práticos (compostos de fórmula I) ainda podemos referir a título de exemplo:

o sal de sódio do ácido (4-metil-benzoíl)-(2'-hidroxibifenil-2-il)-fosfinico,

o sal de sódio do ácido (2,6-dimetil-benzoíl)-(2'-hidroxibifenil-2-il)-fosfinico,

o sal de lítio do ácido (4-etil-benzoíl)-(2'-hidroxibifenil-2-il) fosfinico,

o sal de lítio do ácido (2,6-diclorobenzoíl)-(2'-hidroxi-bifenil-2-il)-fosfinico, e

o sal de potássio do ácido (2,6-dicloro-benzoíl)-(2'-hidroxibifenil-2-il)-fosfinico.

Foi um facto surpreendente de que a adopção do processo de acordo com o presente invento tenha resultado na obtenção dos compostos de fórmula (I) com bons rendimentos.

Convenientemente, a reacção realizar-se-à na presença de um diluente, tal como, por ex., água (que deverá estar presente de qualquer modo, quando se realiza a reacção com os carbonatos de fórmula (IV). Outros diluentes são solventes usuais, orgânicos e polares, de preferência miscíveis com água, como, por ex, éter ou éter glicólico, por ex., éter dietílico, 1,2-dimetoxietano, éter etilenoglicol-dibutilico, tetrahydrofurano ou dioxano, cetonas, por ex., acetona, metiletil-cetona, metilisobutil-cetona, ciclohexanona e compostos similares; éteres, por ex., acetato de etilo, acetato de butilo, monoetil-acetato de etilenoglicol, acetato de metoxipropilo; N-metil-pirrolidona; álcoois mono- ou poli-valentes, como metanol, etanol, isopropanol, butanol, éter mono-etílico (butilico) de etilenoglicol, etc. Podem ainda mencionar-se acetonitrilo, formamida e dimetilformamida. Estes solventes podem também ser utilizados em misturas entre si.

Dissolventes preferidos são os álcoois inferiores, em especial isopropanol.

Diluentes preferidos adicionais são misturas de solventes orgânicos, em especial misturas de álcoois inferiores e água, sendo que, geralmente, a água

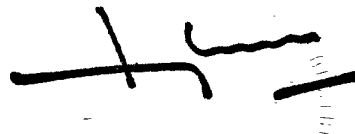
está presente numa percentagem de 5 a 60% em peso, de preferência de 15 a 40% em peso, com base na mistura total.

Com vantagem, efectua-se o processo de acordo com o presente invento de maneira a que seja adicionado gradualmente a um dos componentes, o segundo componente reaccional, com separação de dióxido de carbono. De preferência, o composto de fórmula II será o componente ao qual se junta o segundo componente reaccional. De uma maneira geral, a reacção se realiza a temperaturas entre 20 e 80°C, de preferência entre 40 e 70°C, e à pressão normal. No entanto, em casos especiais também se podem aplicar temperaturas mais elevadas e a reacção pode ser realizada a pressões mais baixas ou mais elevadas.

Os compostos de fórmula (II), utilizados como compostos de partida para o presente processo do invento são conhecidos da primeira publicação da patente europeia nº 304 782, e podem ser preparados de forma simples. Esta menção serve, portanto, como referência à aludida publicação.

A elaboração dos compostos obtidos de fórmula (I) realiza-se de maneira usual, por ex., por meio de cristalização.

Os compostos de fórmula (I), de acordo com o presente invento, apresentam uma excelente reactividade como agentes foto-iniciadores para a foto-polimerização de compostos insaturados, contendo pelo menos uma ligação dupla de C-C, e de misturas destes compostos insaturados entre si e com aditivos. Uma vantagem essencial destes compostos de fórmula (I) reside na sua óptima solubilidade, capacidade de dispersão e/ou compatibilidade, tanto em/com meios polares como em/com meios



não-polares. Assim, por ex., no caso da sua aplicação em massas destinadas a registos/reprodução ou aquando da sua aplicação em tintas tipográficas, se torna possível a lavagem das fracções não-expostas e não-reticuladas de uma camada das massas de registo/reprodução, foto-polimerizáveis após a sua exposição como imagem, ou se consegue uma perfeita mistura dos sais em sistemas aquosos de tintas tipográficas ou de tintas ou esmaltes solidificáveis à luz ultravioleta.

Assim, o presente invento diz também respeito a massas fotopolimerizáveis contendo os compostos de fórmula (I).

As massas foto-polimerizáveis de acordo com o presente invento, por ex., as massas que se destinam à preparação de estereótipos e de formas ou moldes em relevo, bem como à obtenção de tintas tipográficas e de sistemas de lacas solidificáveis por irradiação contêm, como constituintes essenciais, pelo menos um ligante, pelo menos um monómero polimerizável, de baixo peso molecular, pelo menos um foto-iniciador, bem como eventualmente, um diluente e aditivos habituais.

Neste contexto, o termo "massas foto-polimerizáveis" significa correspondentes revestimentos, lacas, tintas tipográficas e materiais para registos/reproduções, e ainda abrange emulsões, dispersões e soluções aquosas, foto-polimerizáveis, e bem assim massas de enchimento, massas para alisar ou massas de impermeabilização.

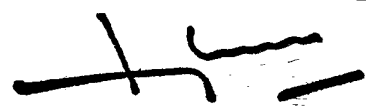
Utiliza-se - como agente foto-iniciador nas massas foto-polimerizáveis - pelo menos um composto de fórmula (I) cuja quantidade referida à massa foto-polimerizável, poderá oscilar, em geral, entre 0,01 e

20% em peso, de preferência, entre 0,1 e 5% em peso. Podem também utilizar-se misturas de compostos de fórmula (I).

Os referidos foto-iniciadores de fórmula (I) podem também ser combinados com agentes aceleradores conhecidos, capazes de contrariar a acção inibitória do oxigénio do ar sobre a foto-polimerização, e que se utilizam, geralmente, em quantidades compreendidas entre 0,1 e 15%, em peso, de preferência, entre 1 e 5% em peso, referidas à quantidade do composto de fórmula (I).

Agentes activadores ou produtos de acção sinérgica são sobretudo as aminas, de preferência aminas terciárias. Refiram-se, a título de exemplos, as seguintes aminas: dietanolamina, N-metildietanolamina, N-fenildietanolamina, N,N-dimetil-etanolamina, trietilamina, trietanolamina, p-dimetilaminobenzoato de etilo, benzilmetilamina, benzildimetilamina, acrilato de dimetilaminoetilo, N-metil-N-fenilglicina e compostos análogos, todos eles bem conhecidos dos peritos do ramo. Para acelerar a solidificação podem empregar-se ainda halogenetos alifáticos e/ou aromáticos, como 2-clorometilnaftaleno, 1-cloro-2-clorometilnaftaleno, bem como compostos capazes de darem origem à formação de radicais, tais como peróxidos e compostos azóicos.

De acordo com uma outra forma de realização preferida do presente invento, os compostos de fórmula (I) podem também ser utilizados em associação com foto-iniciadores conhecidos, tal como eles vêm descritos, por ex., na primeira publicação, da patente europeia nº 304 782, em qualquer razão quantitativa, por ex., numa razão de 0,5:1 até 30:1, de preferência, numa razão de 0,8:1 até 10:1 e, em especial numa razão de 1:1 até 3:1. Iniciadores apropriados deste género são, por ex., cetonas



aromáticas e seus derivados funcionais, como cetais, por ex., dietoxi-acetofenona, benzildimetilcetal, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, benzofenona, bem como derivados de tioxantona ou misturas destes compostos.

Neste caso, há vantagem em dissolver os iniciadores comerciais, tais como tioxantanos benzofenonas, hidroxialquilfenonas ou também óxidos de acilfosfanos, na mistura do ligante/monómero, procedendo à emulsificação ou dispersão em água, desta mistura e, em seguida adicionando sob agitação a solução aquosa do sal de acordo com o invento. Na medida em que asolubili-dade deste sal o permita, os referidos foto-iniciadores podem também ser dissolvidos em sistemas a 100%, isto é em sistemas isentos de solventes.

Geralmente, o teor total destas combinações varia entre 0,01 e 20%, em peso, de preferência, entre 0,1 e 5%, em peso, referido ao peso da massa polimerizável total.

Os sais de fórmula (I) de acordo com o presente invento podem também ser combinados com os conhecidos foto-iniciadores de modo a que o correspondente espectro de emissão dos irradiadores de luz ultravioleta venha a corresponder totalmente ao espectro de absorção (ou banda de absorção) da associação dos foto-iniciadores (por ex., 300 - 420 nm ou 200 - 420 nm).

Uma vantagem especial destas combinações de foto-iniciadores reside no facto de se conseguir deste modo, uma acentuada aceleração da velocidade de solidificação e uma dureza ou resistência da película endurecida. Mais uma vantagem consiste no baixo custo destas combinações de foto-iniciadores. Além disso, a utilização das referidas combinações permite também pois o endu-

recimento de sistemas a 100% ou de sistemas aquosos, pigmentados.

Como monómeros foto-polimerizáveis são apropriados os compostos e substâncias usuais contendo ligações duplas C-C polimerizáveis e que estão activadas, por ex., por grupos arilo, carbonilo, amino, amida, amido, éster, carboxi ou cianeto, por átomos de halogénios ou por ligações C-C duplas ou ligações triplas C-C. Podem mencionar-se a titulo de exemplos, os éteres de vinilo e os ésteres de vinilo, estireno, os diferentes viniltoluenos, éteres de alilo, ácidoacrilico e ácido metacrílico, bem como seus ésteres com álcoois mono- e/ou poli-valentes, seus nitrilos ou amidas, e ainda mono-ou di-acrilatos ou mono ou di-metacrilatos de glicóis oligómeros e bem assim os ésteres do ácido acrilico e do ácido metacrílico dos produtos reaccionais de álcoois polivalentes com glicóis, como triacrilato de trimetilolpropanotrietoxi, ésteres do ácido maleico e do ácido fumárico, bem como N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinil-carbazole e ésteres de alilo, tal como ftalato de dialilo.

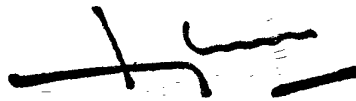
Uma pluralidade de polímeros orgânicos, soluveis, podem ser utilizados como ligantes para as massas foto-polimerizáveis de acordo com o presente invento. Citemos como exemplos desses polímeros: poliamidas em especial co-poliamidas soluveis em álcoois, como elas vêm referidas na patente francesa nº 1 520 856, derivados da celulose, nomeadamente derivados celulósicos laváveis com soluções aquoso-alcálinas, polímeros de álcoois de vinilo, bem como polímeros e copolímeros de ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos alifáticos, saturados contendo 2 a 4 átomos de carbono, como acetato de vinilo ou propionato de vinilo, com grau variável de saponificação poli-uretanos, uretanos de poliéteres e uretanos de poli-ésteres, poli-vinilacetais, resinas epoxidicas, poli-



-ésteres do ácido acrílico, poli-ésteres de ácido metacrílico, poli-ésteres, em especial resinas de poliésteres insaturados, referidos mais adiante, e resinas alquídicas poli-butadieno, poli-isopreno, polímeros de blocos de isopreno-estireno e outros elastómeros, bem como polimerizados mistos dos monómeros que constituem os referidos homopolimerizados.

De entre os poli-ésteres de natureza linear ou ramificada, obtidos pela reacção de ácidos carboxílicos poli-básicos, insaturados e, eventualmente, saturados, com álcoois poli-valentes, preferem-se aqueles poli-ésteres que apresentem um índice ácido elevado e, em especial, um índice ácido entre 75 e 160 dado que nas massas elas dão origem a uma boa dispersão ou solubilidade nos solventes para reveladores alcalino-aquosos.

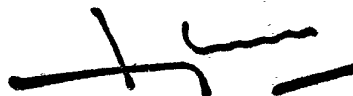
São apropriados como resinas de poli-ésteres insaturados, por ex., aqueles que se prepararam pela reacção de ácidos di-carboxílicos de alcenos alfa-beta-insaturados, como ácido maleico, ácido fumárico ou ácido itacónico, eventualmente em mistura com ácidos dicarboxílicos aromáticos ou saturados, como ácido adipico ácido orto- ou iso-tereftálico, ou ácido tetrahidroftálico, com alcanodióis, como etilenoglicol, propileno glicol, butanodiol, neopentilglicol ou bis-fenol A-alcoxilado; e ainda acrilatos epoxidicos, preparados a partir de ácido acrílico ou de ácido metacrílico e de éteres diglicídicos aromáticos ou alifáticos, e acrilatos de uretano, por ex., preparados a partir de hidroxialquil-acrilatos e poli-isocianatos, bem como acrilatos de poliésteres, por ex., preparados a partir de poli-ésteres saturados contendo grupos hidroxilo, e de ácido acrílico ou de ácido metacrílico.



Podem também ser empregados ligantes que sejam insolúveis na água, que se possam dissolver em soluções aquoso-alcalinas ou que, pelo menos, nelas sejam intumescentes, dado que é possível revelar películas revestidas destes ligantes mediante reveladores aquoso-alcalinos. Ligantes deste género podem conter, por ex., os seguintes grupos: $-\text{COOH}$, PO_3H_2 , $-\text{SO}_2\text{NH}-$, $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-$ e $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-$.

Refiram-se como exemplos destes ligantes: resinas à base de maleato, polímeros de éster beta-(metacrilóiloxi)-etilico de ácido N-(p-tolil-sulfonilo)-carbâmico e polímeros mistos destes monómeros e de monómeros semelhantes com outros monómeros, acetato de vinilo/ácido crotónico, estireno/anidrido maleico, metacrilato de alquilo/ácido metacrílico, com metacrilatos de alquilos superiores e metacrilatos de metilo e/ou estireno ou acrilonitrilo.

Utilizam-se, com vantagem especial, misturas à base de ligantes hidrossolúveis, porque os compostos de acordo com o presente invento se podem combinar de forma especialmente fácil com aqueles ligantes, permitindo proceder ao revestimento de maneira simples sem poluir o meio ambiente a partir de uma solução aquosa. Exemplos desses ligantes são: álcool poli-vinílico, poli-vinilacetato parcialmente saponificados e copolímeros mistos de acetato de vinilo, polímero de enxertos de acetato de vinilo, parcialmente saponificados, tal como eles estão referidos na primeira publicação da patente alemã nº 37 32 089, éteres de polivinilo, polivinilpirrolidona, poli-acrilamida, poli-dimetilacrilamida, óxido de polietileno, poli-vinilmetilformamida, poli-vinilmetilacetamida, bem como polímeros naturais hidrossolúveis.



As massas de acordo com o presente invento são constituídas predominantemente, isto é por mais de 50% em peso, e de preferência por 70 a 100%, em peso, pela mistura contendo o fotoiniciador e que compreende os monómeros e ligantes. O teor desta mistura em ligante polímero perfaz, geralmente, cerca de 45 a 95% em peso, e em especial, perfaz cerca de 45 a 65%, em peso, referido à soma das quantidades de monómeros e ligantes.

Podem adicionar-se às massas foto-polimerizáveis - cuja composição adaptada à correspondente finalidade é bem conhecida do perito do ramo - de forma usual, ainda polímeros saturados e/ou insaturados, bem como outros aditivos, tais como agentes inibitórios de uma polimerização sob a acção do calor, parafina, pigmentos, corantes, peróxidos, agentes auxiliares de homogeneização, cargas (materiais de enchimento) produtos de matização, e fibras de vidro, bem como estabilizantes para impedir qualquer degradação térmica ou fotoquímica. O género e a quantidade dos aditivos dependem da respectiva finalidade de utilização. O mesmo também se refere ao tipo e à quantidade de do diluente, eventualmente presente.

O processamento das massas fotopolimerizáveis pode realizar-se de maneira habitual e varia consoante a massa seja um líquido ou um sólido. A elaboração realiza-se por meio de exposição à luz, por ex., luz actínica. Seguidamente, por ex., para a preparação de moldes de impressão em relevo ou de camadas (películas) foto-resistentes, removem-se, de maneira usual, por meios mecânicos, as porções não-expostas da camada das massas de reprodução/registo ou elas são lavadas exaustivamente com um apropriado dissolvente de revelação e se secam as formas resultantes, e nalguns casos, estas ainda são submetidas a uma exposição posterior completa.



Durante a elaboração de sistemas aquosos, endurecíveis por meio de radiações ricas em energia, necessário se torna eliminar, antes da irradiação por ex., com raios actínicos, a água existente na película que se pretende endurecer, porque, doutra maneira, apenas se conseguiria um endurecimento incompleto do material. Esta remoção da água pode ser efectuada, geralmente, com utilização de secadores de luz infravermelho ou de estufas de secagem, por ex., secadores de ar circulante.

A realização da foto-polimerização de soluções aquosas ou de emulsões aquosas de monómeros apropriados, com utilização dos compostos de acordo com o presente invento de fórmula (I), pode também decorrer de maneira conhecida, por ex., tal como se refere na primeira publicação da patente europeia nº 62 839.

utiliza-se como fonte de irradiação para a luz que desencadeia a polimerização desses sistemas, geralmente fontes de irradiação que de preferência emitam luz dentro do espectro de absorção dos compostos de acordo com o presente invento de fórmula (I), isto é entre 300 e 450 nm. São especialmente adequadas lâmpadas de mercurio de baixa pressão, lâmpadas de mercurio de média pressão e lâmpadas de mercurio de alta pressão, bem como tubos fluorescentes ou projectores de impulsos (super-actínicos). As referidas lâmpadas podem ser modificadas ("doped") caso isto seja requerido. Além disso, podem ainda utilizar-se origens de radiações que emitam luz aproximadamente monocromática.

Os seguintes exemplos práticos irão explicitar o invento em mais pormenor.

Exemplos Práticos

I. Exemplos de preparação

1) Sal de potássio do ácido (2-metil-benzoíl)-(2'-hidroxi-bifenil-2-il)-fosfínico

Dissolveram-se 50,1 g (0,15 moles) de 6-(2-metil-benzoíl)-(6H)-dibenz[c,e]7[1,2]-oxa-fosforin-6-óxido em 218 g de isopropanol e 45 ml de água a 60°C. Em seguida, adicionaram-se em várias porções, durante 30 minutos, 15 g (0,15 moles) de hidrogenocarbonato de potássio com desprendimento de dióxido de carbono. Continuou-se a agitar ainda durante um período de 2 horas, a 60°C e, seguidamente procedeu-se à remoção do solvente, sob sucção. Obtiveram-se 39 g (67% da teoria) do composto em epigrafe, com ponto de decomposição de cerca de 280°C.

$C_{21}H_{10}KO_4P$	Calc.:	61,54%	C 4,10%	H 10,00%	K 7,95%	P
(390)	Encont:	61,5%	C 4,0%	H 9,5%	K 7,8%	P

2) Sal de lítio do ácido (2-metil-benzoíl)-(2'-hidroxibifenil-2-il)-fosfínico

Dissolvem-se 39 g (0,117 moles) de 6-(2-metil-benzoíl)-(6H)-dibenz[c,e]7[1,2]-oxaforin-6-óxido em 170 g de isopropanol e 35 ml de água a 60°C. Em seguida, adicionaram-se durante um periodo de 15 minutos, 4,3 g (0,0584 moles) de carbonato de lítio, com despreendimento de dióxido de carbono. prosseguiu a agitação durante 2 horas, a 60°C, e procedeu-se à remoção sob sucção. Obtiveram-se 23,7 g. Depois de concentrar a solução obtiveram-se a partir da solução-mãe, mais 13,3 g do produto. Obtiveram-se no total, 37 g (89% da teoria) do composto em epigrafe, com ponto de decomposição de cerca de 250°C.

$C_{20}H_{16}LiO_4P$	Calc.:	67,04%	C 5,59%	H 1,96%	Li 8,66%	P
(358)	Encont:	67,1 %	C 5,6%	H 1,7 %	Li 8,3%	P

3) Sal de sódio do ácido (2,4,6-trimetil-benzoíl)-(2'-hidroxibifenil-2-il)-fosfínico

Dissolvem-se 108,6 g (0,3 moles) de 6-(2,4,6-trimetil-benzoíl)-(6H)-dibenz[c,e]7 /1,27-oxafosforin-6-óxido em 435 g de isopropanol e 90 g de água a 60°C. Em seguida, adicionam-se, em várias porções durante 30 minutos, 25,2 g (0,3 moles) de hidrogenocarbonato de sódio, àquela temperatura, com desprendimento de dióxido de carbono. Em seguida, ainda prosseguia a agitação durante 8 horas, a 40-0°C. Após a filtragem, por sucção, obtiveram-se 63,5 g do produto; após a concentração do filtrado, ainda se extrairam mais 50 g. No total obtiveram-se 113,5 g (94% da teoria) do composto em epigrafe, com ponto de decomposição de 230-237°C.

$C_{22}H_{20}NaO_4P$	Calc.:	65,67%	C 4,97%	H 5,72%	Na 7,71 %	P
(402)	Encont.:	65,5%	C 4,8%	H 5,2%	Na 6,8%	P

4) Sal de potássio do ácido (2,4,6-trimetil-benzoíl)-(2'-hidroxibifenil-2-il)-fosfinico

Dissolveram-se 36,2 g (0,1 mole) de 6-(2,4,6-trimetil-benzoíl)-(6H)-dibenz[c,e]7 /1,27 oxafosforin-6-óxido em 145 g de isopropanol e 30 ml de água a 60°C. Em seguida, adicionaram-se 10 g (0,1 mole) de hidrogenocarbonato de potássio, durante 10 minutos, com desprendimento de dióxido de carbono. Durante a operação da agita-

ção adicional, obteve-se o composto em epigrafe sob a forma de cristais. Obtiveram-se 39,5 g (95% da teoria) com ponto de decomposição de cerca de 300°C.

$C_{22}H_{20}KO_4P$ Calc.: 63,16% C 4,79% H 9,33% K 7,42% P
(418) Encont: 63,1% C 4,8% H 9,1% K 7,3% P

5) Sal de litio do ácido (2,4,6-trimetil-benzoíl)-(2'-hidroxibifenil-2-il)-fosfínico

Dissolveram-se 36,2 g (0,1 mole) de 6-(2,4,6-trimetil-benzoíl)-(6H)-dibenz[c,e]-7/1,2 oxafosforin-6-óxido em 145 g de isopropanol e 30 ml de água a 60°C. Em seguida, adicionaram-se em porções 3,7 g (0,05 moles) de carbonato de litio, com desprendimento de dióxido de carbono. A temperatura foi aumentada para 75°C e continuava-se a agitar durante mais 5 horas. Em seguida, procedeu-se à filtração e eliminou-se praticamente todo o solvente do filtrado obtido.

Obtiveram-se 37 g (96% da teoria) do composto em epigrafe com ponto de decomposição de cerca de 135°C.

$C_{22}H_{20}LiO_4P$ Calc.: 68,39% C 5,18% H 1,81% Li 8,03% P
(386) Encont: 68,4 % C 5,2% H 1,7% Li 7,9% P

6) Sal de litio do ácido 1-(2-metil-naftoíl)7-(2'-hidroxibifenil-2-il)-fosfínico

32,6 g (0,085 moles) de 6-1-(2-metil-naftoíl)7-(6H)-dibenz-1,2-oxafosforin-6-óxido foram digeridos numa mistura de 123 g de isopropanol e 25 g de água. Em seguida, aqueceu-se a mistura reaccional, sob agitação até ao refluxo. Em seguida, adicionaram-se em porções, durante 1 hora, 3,15 g (0,0425 moles) de carbonato de litio, com desprendimento de dióxido de carbono. Continuou-se a agitar durante 2 horas e, seguidamente eliminou-se praticamente todo o solvente do filtrado (num vazio). Obtiveram-se 31 g (89% da teoria) do composto em epigrafe, com ponto de fusão de 120 - 130° e ponto de decomposição de 160°C.

$C_{24}H_{18}LiO_4P$	Calc.:	70,59%	C 4,41%	H 1,72%	Li 7,60%	P
(408)	Encont.:	70,5%	C 4,4%	H 1,6%	Li 7,3%	P

7) Sal de potássio do ácido 1-(2-metil-naftoíl)7-(2'-
-hidroxibifenil-2-il)-fosfínico

Introduziram-se 32,6 g
(0,085 moles) de 6-1-(2-metil-naftoíl)7-(6H)-dibenzc,e
1,27-oxafosforin-óxido numa mistura de 150 ml de tetra-
hidrofurano e de 25 ml de água; a mistura resultante foi
aquecida até 0°C, sob agitação. Em seguida, juntaram-se
em porções, durante 1 hora, 8,5 g (0,085 moles) de hidro-
genocarbonato de potássio. Ainda se continuava a agitar
durante mais 1,5 horas; a mistura foi arrefecida e filtrada
com sucção. Obtiveram-se 32,2 g (86% da teoria) do
composto em epigrafe, com ponto de decomposição de 280°C.

$C_{24}H_{18}KO_4P$	Calc.:	65,46%	C 4,09%	H 8,86 %	K 7,05%	P
(440)	Encont.:	65,1%	C 4,1%	H 8,7 %	K 6,9%	P

II Exemplos de aplicação

1) 145,5 partes em peso, de um copolímero de álcool vinílico amolecido intramolecularmente com uma viscosidade de 4 mPas, numa solução aquosa a 4% mantida a 20°C, e com índice de esterificação de 150, foram dissolvidas sob agitação, em 147 partes em peso, de água a 90°C. Após o arrefecimento, a 60°C adicionaram-se sob agitação, e de acordo com o exemplo de preparação 1, 95,8 partes em peso, de mono-acrilato de dietilenoglicol, 5,3 partes em peso, de tri-acrilato de trimetilpropano, 2,1 partes, em peso de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol e 5,3 partes, em peso, do sal de potássio do ácido (2-metilbenzoíl)-(2'-hidroxibifenil--2-il)-fosfinico. A solução homogênea foi aplicada sobre uma folha de tereftalato de polietileno com uma espessura de 0,125 mm de modo que, após um período de secagem de 48 horas, à temperatura ambiente, se formasse uma película foto-sensível com uma espessura de cerca de 1 mm. Colocou-se sobre a superfície livre desta película uma folha de alumínio de 0,3 mm de espessura, dotada de um verniz adesivo à base de poli-uretano segundo a patente DE-AS 15 97 515 e a chapa assim obtida foi comprimida numa prensa de chapas, a 100°C, durante um período de 3 minutos. O verniz adesivo depois foi preparado pela reacção de um poli-éster ramificado de ácido adipico, glicerol e butileno glicol (teor em grupos OH: 5,2%) com 4,4',4"-tri-isocianato de trifenilmetano. Escolheu-se a espessura das peças distanciadoras de forma a que - após a prensagem a quente - se formasse uma película fotopolimerizável com uma espessura de 0,6 mm. Depois de retirar a folha de poli-éster a película foto-sensível foi exposta à luz (para obtenção de uma imagem) de um dispositivo de exposição plano de UVA, comercial (extensão do comprimento de ondas de emissão: 320 a 400 nm, intensidade luminosa de 10 mW/cm²).

Depois da lavagem das partes da imagem que não ficaram expostas à luz, com água morna, obteve-se uma forma (molde) de impressão em relevo.

2) Combinaram-se 57,4 partes em peso, de um polímero de enxerto saponificado, que apresentava um índice de viscosidade limite de 10,0 ml/g em água, e um grau de hidrólise de 90,6% cuja preparação se descreveu na primeira publicação da patente alemã nº 39 16 463, 37,8 partes em peso, de acrilato de éter dietilenoglicolmonoetilico, 2,0 partes em peso, de triacrilato de troimetilopropano, 0,8 partes em peso, de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol, 0,005 partes em peso, de negro lipossolúvel HB (C.I. 26150) e 2,0 partes em peso do sal de sódio do ácido (2,4,6-trimetil-benzoíl)-(2'-hidroxibifenil-2-il)-fosfínico, de acordo com o exemplo de preparação 3, e a mistura foi homogeneizada a 165°C num dispositivo de extrusão bi-helicoidal, até se obter uma massa em fusão transparente. Em seguida, esta massa fundida foi comprimida, a quente (a 155°C) durante 2 minutos, numa prensa de chapas, entre uma folha de poli-éster de 0,125 mm de espessura e uma chapa de alumínio oxidada por anodização, de 0,3 mm de espessura, munida de uma camada de poli-uretano, até se formar uma camada delgada de 0,8 mm de espessura. Depois da retirada da folha de poli-éster, procedeu-se à exposição à luz de um dispositivo de exposição plano de UVA, durante 2 minutos, e a chapa foi submetida seguidamente a revelação com água (40°C) durante 3 minutos. Depois da secagem, obteve-se uma chapa de impressão em relevo (estereotipo em relevo). A dureza da camada foto-polimerizada reticulada foi de 54 Shore A.

Exemplos de aplicação 3 a 5

Instruções genéricas:

Para a preparação dos seguintes sistemas de tintas de vernizes de impressão aquosos, solidificáveis por irradiação com luz UV, procedeu-se à dispersão ou à emulsificação (com o auxílio de um emulsivo) em água, dos polímeros, oligómeros e monómeros (conhecidos dos peritos no ramo), insaturados, polimerizáveis por polimerização de radical, eventualmente após adição de um foto-iniciador escolhido da série das hidroxialquilfenonas, tioxantonas, benzofenonas ou também de acil-fosfanóxidos, em seguida, a emulsão ou dispersão resultante foi levada a reagir com uma solução aquosa do composto de fórmula (I) do presente invento, e eventualmente com pigmentos dispersáveis em água ou com corantes dissolvidos em água.

Desde que os sais foto-iniciadores se dissolvam nos referidos polímeros, oligómeros e monómeros insaturados ou nas suas misturas, eles podem também ser utilizados em sistemas a 100% (sistemas anidros, sem solventes).

O endurecimento realiza-se mediante lâmpadas de mercúrio sob pressão (2 x 20 cm / / 100 W/cm).

3) Verniz brilhante UV (aquoso)

- a) acrilato epoxídico 46,00
- b) diacrilato de dipropileno-
glicol 11,50
- c) Agente emulsivo 2,00
- d) Sal de litio do ácido (2,4,6-
-trimetil-benzoílo)-(2'-hidro-
xi-bifenil-2-il)-fosfinico 2,10
- e) Água

As películas de verniz foram endurecidas a uma velocidade de avanço da fita transportadora de 1 - 10 m/min. A sua aplicação se fez, por ex., sobre folhas de poli-éster, poli-carbonatos e diferentes substractos metálicos, etc.

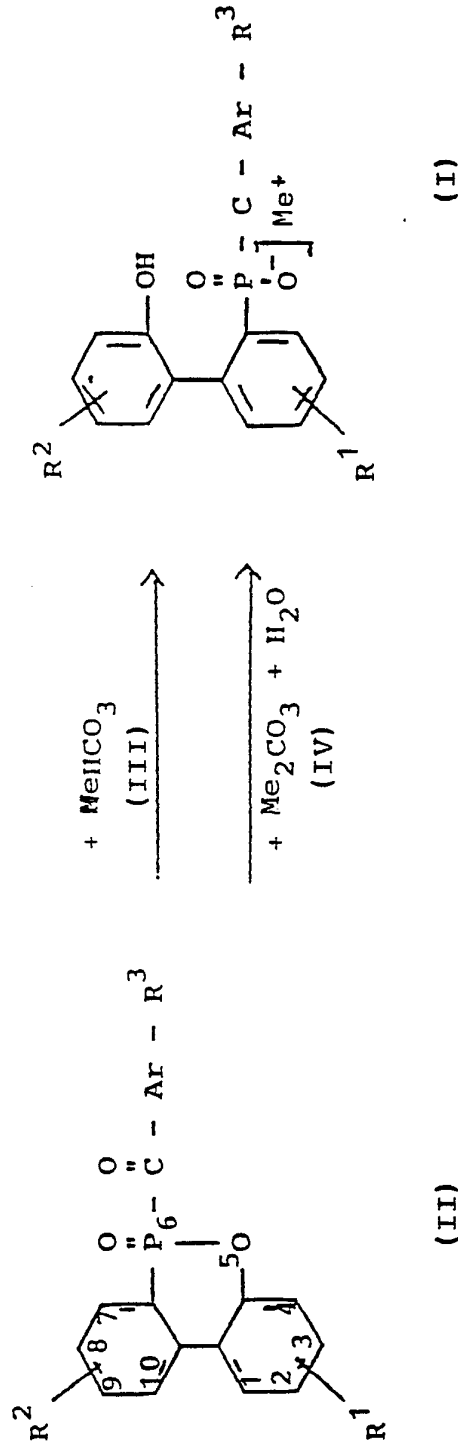
4) Vernizes (lacas) pigmentados UV

a) Acrilato epoxidico	30,00
b) Diacrilato de dipropileno glicol	13,00
c) Agente emulsivo	2,00
d) Borchigel DP 40 (R) (Empresa Borchers)	2,00
e) Sal de potássio do ácido (2-metil-benzoíl)-(2'-hidroxibi- fenil-2-il)-fosfinico (Exemplo de preparação 1)	1,80
f) Água	46,00

O endurecimento das películas de verniz foi realizado a uma velocidade de avanço da fita transportadora contínua de 1 - 15 m/min., consoante a espessura da respectiva película de verniz. A sua aplicação se efectuou segundo o exemplo 3.

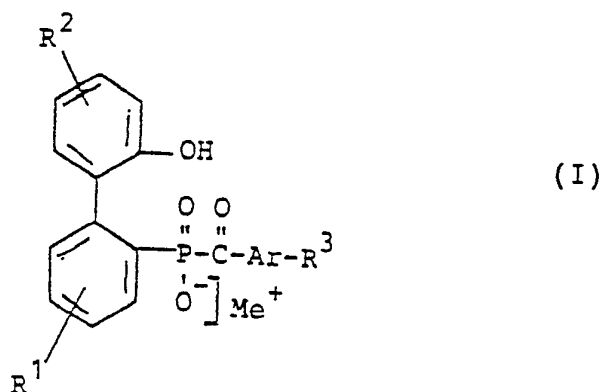
Utilizaram-se nos ensaios com êxito também outras dispersões de pigmentos aquosos como amarelo de Colanyl FGL 130^(R) (Hoechst) e Amarelo de Colanyl HR 130^(R) (Hoechst), etc.

Handwritten signature or initials.



REIVINDICAÇÕES:

1ª. - Processo para a preparação de sais de ácido acil (2'-hidroxi-bifenil-2-il)-fosfónico de fórmula (I),



em que cada um dos radicais R^1 , R^2 e R^3 poderá ocorrer uma ou várias vezes, e onde

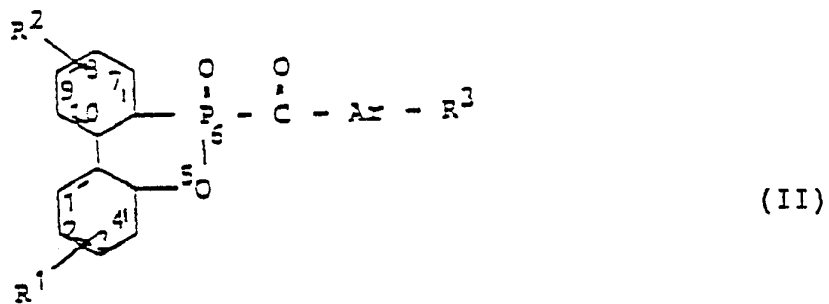
R^1 e R^2 , independentemente um do outro, representam hidrogénio, um radical de alquilo ou de alcoxi com respectivamente 1 a 6 átomos de carbono, ou halogéneo com um número atómico de 9 a 35,

R^3 tem o mesmo significado que R^1 e R^2 ,

Ar representa um radical hidrocarboneto aromático contendo 6 a 10 átomos de carbono, e

Me significa um catião de pelo menos um metal alcalino ou $N(R^4)_4^+$, em que os radicais R^4 são idênticos ou diferentes e representam um radical alquilo com respectivamente 1 a 6 átomos de carbono,

caracterizado por se fazer reagir 6-acil-(6H)-dibenz[c,e]/1,2-oxafosforin-6-óxido de fórmula (II)



em que R¹ a R³ e Ar têm os significados referidos nas reivindicações 1 a 5, com sais de ácido carbônico de fórmula MeHCO₃ (III) ou Me₂CO₃ (IV) em que Me tem o significado anteriormente referido, sendo que os sais de fórmula (IV) são levados a reagir em presença de água.

2a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por um dos radicais R¹ e R² representar hidrogénio e, de preferência, ambos os radicais significarem hidrogénio.

3a. - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, caracterizado por o radical R³ representar hidrogénio ou pelo menos um radical de alquilo, de preferência 1 a 3 radicais de alquilo.

4a. - Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado por alquilo significar metilo ou etilo.

5a. - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por o radical Ar representar oanel benzénico.

6a. - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 5, caracterizado por a reacção decorrer também na presença de água quando forem utilizados os sais de fórmula (III).

7a. - Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado por a reacção se realizar na presença de uma mistura de um solvente orgânico de preferência de um álcool e de água.

8a. - Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 7, caracterizado por a reacção se realizar a temperaturas entre 20 e 80°C de preferência entre 40°C e 70°C.

9a. - Processo para a preparação de massas foto-polimerizáveis, caracterizado por se incluírem nas referidas massas foto-polimerizáveis compostos de fórmula (I) preparados de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 8.

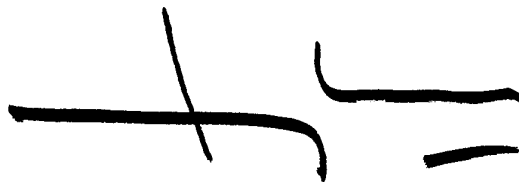
10a. - Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por os compostos de fórmula (I) estarem presentes numa percentagem de 0,01 a 15% de preferência de 0,1 a 5%, referida ao peso da massa foto-polimerizável.

11a. - Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 9 e 10, caracterizado por se obterem as massas foto-polimerizáveis sob a forma de materiais de revestimento solidificáveis por irradiação em especial lacas transparentes, lacas pigmentadas ou corantes para estampagem, ou sob a forma de massas vedantes, massas de enchimento ou massa de tapar.

12a. - Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 9 a 11, caracterizadas por se utilizarem os compostos de fórmula (I) em combinação com outros foto-iniciadores, em especial cetonas aromáticas e/ou derivados de tioxantona, numa razão ponderal de 0,5:1 até 30:1, de preferência entre 0,8: 1 e 10 : 1, sendo que o teor total em foto-iniciadores se situa entre 1 e 20% referido ao peso da totalidade da massa polimerizável.

13a. - Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 9 a 12, caracterizadas por se incluírem ainda, nas referidas massas foto-polimerizáveis, agentes aceleradores ou activadores, de preferência compostos de amina secundária e/ou terciária.

Lisboa, 17 de Outubro de 1991



J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10-A 3.º
1200 LISBOA