



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) **PI9806940-3 B1**

(22) Data de Depósito: 23/01/1998
(45) Data da Concessão: 14/12/2010
(RPI 2084)



(51) *Int.Cl.:*
C07C 69/76
G03F 7/031

(54) Título: **ÉSTERES FENILGLIOXÁLICOS NÃO-VOLÁTEIS, COMPOSIÇÕES FOTOPOLIMERIZÁVEIS, USO DAS MESMAS E PROCESSO PARA FOTOPOLIMERIZAÇÃO.**

(30) Prioridade Unionista: 30/01/1997 CH 195/97

(73) Titular(es): Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.

(72) Inventor(es): David George Leppard, Manfred Koehler

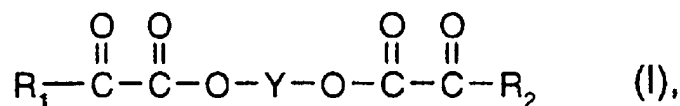
Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "ÉSTERES FENILGLIOXÁLICOS NÃO-VOLÁTEIS, COMPOSIÇÕES FOTOPOLIMERIZÁVEIS, USO DAS MESMAS E PROCESSO PARA FOTOPOLIMERIZAÇÃO".

5 Este pedido refere-se a ésteres fenilglioxálicos não-voláteis, a seu uso como fotoiniciadores, sozinhos e em mistura com outros iniciadores, e a composições fotocuráveis compreendendo os compostos da invenção.

Ésteres fenilglioxálicos simples, em alguns casos em combinação com compostos sensibilizadores, foram anteriormente descritos como fotoiniciadores nas, por exemplo, patentes US 4.475.999 e 4.038.164, EP-A 132 868 e GB-A 1 534 320. A patente 4.507.187 apresenta fenilglioxalatos compreendendo grupos siloxano como fotoiniciadores. As patentes US 4.279.718, 4.308.394 e 3.930.868 apresentam arilglioxalatos com radicais ácido acrílico como fotoiniciadores para a incorporação mediante a polimerização em certos aglutinantes. Em Angew. Makromol. 15 Chemie 93 (1981), 83-95 W. Mayer, H. Rudolph e E. de Cleur descrevem, inter alia, sais de amônio de ácido fenilglioxálico como fotoiniciadores latentes.

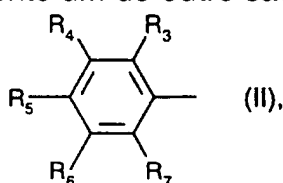
Na indústria existe uma necessidade para fotoiniciadores reativos de baixa volatilidade. Foi agora observado que certos ésteres fenilglioxálicos são particularmente adequados como fotoiniciadores de baixa volatilidade. Estes são compostos da fórmula I, em que dois radicais éster fenilglioxálico são conectados através de um grupo de ponte Y.

A invenção portanto fornece compostos da fórmula I



em que

25 R_1 e R_2 independentemente um do outro são um grupo da fórmula II

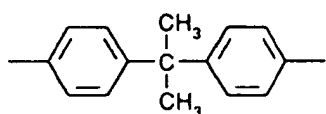


ou radical naftila, antracila, fenantrila ou um heterocíclico, os radicais naftila, antracila, fenantrila e heterocíclico sendo não-substituídos ou substituídos por alquila C_1-C_8 , fenila, OR_8 , SR_9 e/ou $NR_{10}R_{11}$, e onde os substituintes

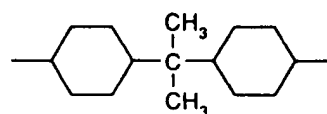
- OR₈, SR₉, NR₁₀R₁₁ podem formar anéis de 5 ou 6 membros por meio dos radicais R₈, R₉, R₁₀, e/ou R₁₁ com outros substituintes no anel naftila, antracila ou fenantrila ou heterociclo ou com um dos átomos de C do anel naftila, antracila ou fenantrila ou heterociclo;
- 5 R₃, R₄, R₅, R₆ e R₇ independentemente um do outro são hidrogênio ou são alquila C₁-C₁₂ que é não-substituída ou substituída por OH, alcóxi C₁-C₄, fenila, naftila, halogênio, CN e/ou -OCOR₁₂, ou são alquila C₂-C₁₂ que é interrompida por um ou mais átomos de O, ou R₃, R₄, R₅, R₆ e R₇ são OR₈, SR₉, NR₁₀R₁₁, halogênio ou fe-
- 10 nila que é não-substituído ou substituído por uma ou duas alquila C₁-C₄ e/ou um ou dois substituintes alcóxi C₁-C₄, onde os substituintes OR₈, SR₉, NR₁₀R₁₁ podem formar anéis de 5 ou 6 membros por meio dos radicais R₈, R₉, R₁₀ e/ou R₁₁ com outros substituintes no anel fenila ou com um dos átomos de C do anel
- 15 fenila;
- R₈ e R₉ independentemente um do outro são hidrogênio ou são alquila C₁-C₁₂ que é não-substituída ou substituída por OH, alcóxi C₁-C₄, fenila, fenóxi e/ou OCOR₁₂, ou são alquila C₂-C₁₂ que é interrompida por um ou mais átomos de O, ou R₈ e R₉ são não-
- 20 substituídos ou fenila substituída por alcóxi C₁-C₄, fenila e/ou alquila C₁-C₄, alquenila C₃-C₆, ciclopentila, cicloexila ou naftila;
- R₁₀ e R₁₁ independentemente um do outro são hidrogênio ou são alquila C₁-C₁₂ que é não-substituída ou substituída por OH, alcóxi C₁-C₄ e/ou fenila, ou são alquila C₂-C₁₂ que é interrompida por um ou
- 25 mais átomos de O, ou R₁₀ e R₁₁ são fenila, -COR₁₂ ou SO₂R₁₃, ou R₁₀ e R₁₁, juntos com o átomo de nitrogênio ao qual eles estão ligados, formam um anel de 5, 6 ou 7 membros que pode ser adicionalmente interrompido por -O- ou -NR₁₄-;
- R₁₂ é alquila C₁-C₈ ou é fenila que é não-substituída ou substituída
- 30 por um a três substituintes alquila C₁-C₄ e/ou um a três alcóxi C₁-C₄;
- R₁₃ é alquila C₁-C₁₂, fenila ou 4-metilfenila;

R_{14} é hidrogênio ou é alquila C_1 - C_8 que é não-substituída ou substituída por OH ou alcóxi C_1 - C_4 ou é fenila que é não-substituída ou substituída por OH, alquila C_1 - C_4 ou alcóxi C_1 - C_4 ;

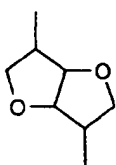
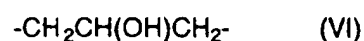
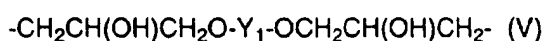
Y é alquilenos C_1 - C_{12} , alquenileno C_4 - C_8 , alquinileno C_4 - C_8 , cicloexileno, alquilenos C_4 - C_{40} interrompidos uma ou mais vezes por -O-, -S- ou -NR₁₅-, ou é fenileno, ou Y é um grupo da fórmula III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X ou XI



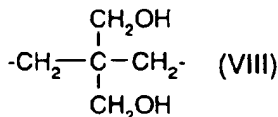
(III)



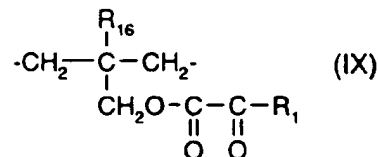
(IV)



(VII)

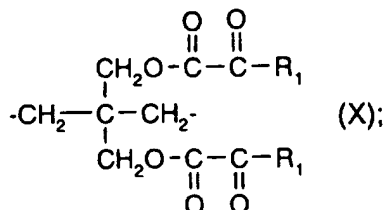


(VIII)

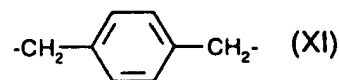


(IX)

10



(X);



(XI)

Y₁ é como definido para Y com a exceção da fórmula V;

R₁₅ é hidrogênio, alquila C_1 - C_{12} ou fenila; e

R₁₆ é hidrogênio, CH₂OH ou alquila C_1 - C_4 .

15 A alquila C_1 - C_{12} é linear ou ramificada e é, por exemplo, alquila C_1 - C_8 , C_1 - C_6 ou C_1 - C_4 . Os exemplos são metila, etila, propila, isopropila, n-butila, sec-butila, iso-butila, terc-butila, pentila, hexila, heptila, 2,4,4-trimetilpentila, 2-etilexila, octila, nonila, decila, undecila ou dodecila. Por exemplo, R₃, R₄, R₅, R₆ e R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃ e R₁₅ são alquila C_1 - C_8 ,
20 especialmente alquila C_1 - C_6 , preferivelmente alquila C_1 - C_4 , tal como metila ou butila, por exemplo.

A alquila C_1 - C_8 e alquila C_1 - C_4 são também lineares ou ramificadas e têm, por exemplo, os significados indicados acima até o número correspondente de átomos de C. R₁₂ e R₁₄ são, por exemplo, alquila C_1 - C_6 ,
25 especialmente C_1 - C_4 , preferivelmente metila ou butila.

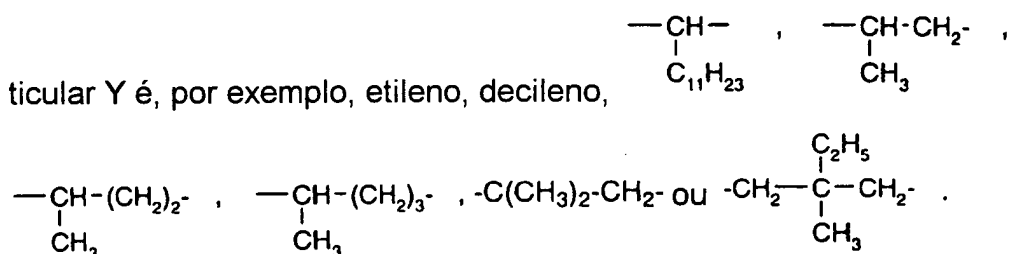
A alquila C₁-C₄ é preferivelmente metila.

R₁₆ como a alquila C₁-C₄ é preferivelmente etila ou metila.

A alquila C₂-C₁₂ que é interrompida uma ou mais vezes por -O- é, por exemplo, interrompida de 1 a 9 vezes, por exemplo de 1 a 7 vezes ou uma vez ou duas vezes por -O-. Isto resulta, por exemplo, em unidades estruturais como -CH₂-O-CH₃, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₃, -[CH₂CH₂O]_y-CH₃, onde y = 1 a 5, -(CH₂CH₂O)₅CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃ ou -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₃.

Alcóxi C₁-C₄ representa radicais lineares ou ramificados e é, por exemplo, metóxi, etóxi, propóxi, isopropóxi, n-butilóxi, sec-butilóxi, isobutilóxi ou terc-butilóxi, especialmente metóxi, n-butilóxi ou terc-butilóxi, preferivelmente metóxi.

O Y como alquilenos C₁-C₁₂ é alquilenos lineares ou ramificados, por exemplo alquilenos C₁-C₈, C₁-C₆ ou C₁-C₄, tal como metileno, etileno, propileno, isopropileno, n-butileno, sec-butileno, iso-butileno, terc-butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno ou dodecileno. Em particular Y é, por exemplo, etileno, decileno,



Y é preferivelmente alquilenos C₂-C₈, especialmente alquilenos C₂-C₆.

O Y como alquilenos C₄-C₄₀ interrompido por -O-, -S- ou -NR₁₅- resulta, por exemplo, em unidades estruturais tais como -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -[CH₂CH₂O]_y-, onde y = 2 a 20, -(CH₂CH₂O)₁₈CH₂CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH₂-S-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-S-CH₂CH₂CH₂-, -(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-, -CH₂CH₂-(NR)₁₅-CH₂CH₂-. Y é, por exemplo, alquilenos C₄-C₁₈ ou C₄-C₁₂ interrompido por -O-, -S- ou -NR₁₅-.

Y é preferivelmente alquilenos C₄-C₄₀ interrompido por -O-, por exemplo -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂- e -[CH₂CH₂O]_y-, onde y = 2 a 10, especialmente y = 2 a 5.

Os radicais alquenileno C_4-C_8 podem ser mono- ou poliinsaturados e são, por exemplo, 2-metil-2-propenileno, 1-butenileno, 2-butenileno, 1,3-pentadienileno, 1-hexenileno ou 1-octenileno, especialmente 1-butenileno e 2-butenileno.

5 Os radicais alquinileno C_4-C_8 podem ser mono- ou poliinsaturados. Exemplos são, em particular, 1-butinileno ou 2-butinileno.

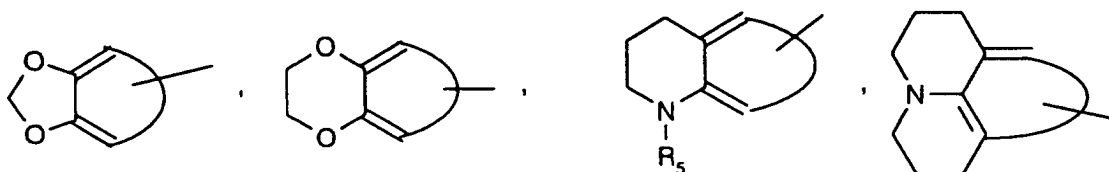
O cicloexileno é 1,4-, 1,2- ou 1,3-cicloexileno, especialmente 1,4-cicloexileno.

10 O fenileno é 1,4- 1,2- ou 1,3-fenileno, especialmente 1,4-fenileno.

O radical heterocíclico refere-se neste contexto tanto a anéis alifáticos quanto a anéis aromáticos de 5 ou 6 membros contendo um ou dois heteroátomos. Exemplos de heteroátomos adequados neste contexto são O, N ou S. Os exemplos são furila, tienila, pirrolila, oxinila, dioxinila ou 15 piridila.

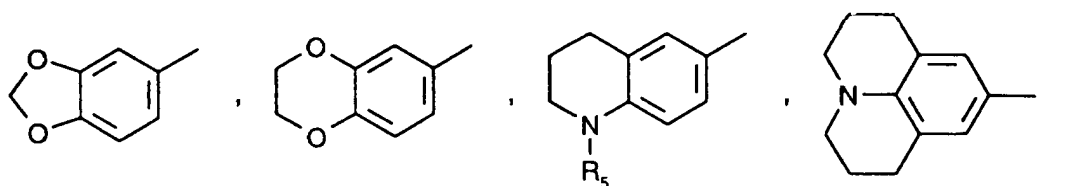
Heteroarila representa anéis aromáticos de 5 ou 6 membros contendo um ou dois heteroátomos.

Onde os anéis naftila, antracila, fenantrila ou heteroarila substituídos por OR_8 , SR_9 ou $NR_{10}R_{11}$ formam anéis de 5 ou 6 membros com os 20 radicais R_8 , R_9 , R_{10} e/ou R_{11} , então os exemplos dos anéis assim abrangidos são as seguintes estruturas:



onde o arco e as duas ligações duplas representam o respectivo sistema de 25 anel aromático.

Onde R_3 , R_4 , R_5 , R_6 ou R_7 como OR_8 , SR_9 ou $N_{10}R_{11}$ formam um anel de 5 ou 6 membros com um átomo de C do anel fenila, então os exemplos das estruturas assim abrangidas são os seguintes sistemas



Fenila substituída uma vez ou duas vezes por alquila C_1-C_4 e/ou uma vez ou duas vezes por alcóxi C_1-C_4 , e fenila substituída uma vez a três vezes por alquila C_1-C_4 e/ou uma vez a três vezes por alcóxi C_1-C_4 , é substituída, por exemplo, nas posições 2,6, 2,4, 2,3, 2,5 ou 2,4,6 do anel fenila. Os exemplos são 2,6-dimetilfenila, 2,4-dimetilfenila, 2,5-dimetilfenila, 2,6-dimetoxifenila, 2,4-dimetoxifenila, 2,5-dimetoxifenila, 2,6-dimetóxi-4-metilfenila ou 2,4,6-trimetilfenila, 2,4,6-trimetoxifenila.

O halogênio é flúor, cloro, bromo ou iodo, especialmente cloro ou bromo, preferivelmente cloro.

Se a alquila C_1-C_{12} for substituída uma ou mais vezes por halogênio então existem, por exemplo, de 1 a 3 ou 1 ou 2 substituintes de halogênio no radical alquila.

Se R_{10} e R_{11} , juntos com o átomo de N para que eles sejam ligados, formam um anel de 5 ou 6 membros que pode adicionalmente ser interrompido por -O- ou $-NR_{14}-$, então os exemplos dos anéis envolvidos são anéis morfolina, pirrol, pirrolidina, imidazolidina, piperidina ou piperazina, preferivelmente anéis morfolina, piperidina ou piperazina, em particular um anel morfolina.

A preferência é dada para os compostos da fórmula I em que R_1 e R_2 são radicais da fórmula II.

Outros compostos da fórmula I que são de interesse, são aqueles em que R_1 e R_2 são idênticos.

Os compostos da fórmula I dignos de ênfase são aqueles em que Y é alquilenos C_2-C_8 , alquenileno C_4 , alquinileno C_4 , cicloexileno, ou é alquilenos C_4-C_{18} interrompido uma ou mais vezes por -O-, ou Y é um grupo da fórmula V, VI, IX, X ou XI.

Y é preferivelmente alquilenos C_2-C_6 , alquilenos C_4-C_{12} interrompidos uma ou mais vezes por -O-, ou um grupo da fórmula IX.

Preferência particular é dada àqueles compostos da fórmula I em que R_3 , R_4 , R_5 , R_6 e R_7 independentemente um do outro são hidrogênio, alquila C_1-C_4 , cloro, OR_8 , SR_9 ou $NR_{10}R_{11}$ e onde o substituinte OR_8 pode formar anéis de 5 ou 6 membros por meio do radical R_8 com outros substituintes no anel fenila ou com um dos átomos de C do anel fenila.

Os compostos da fórmula I que são de interesse, são aqueles em que R_1 e R_2 são um radical da fórmula II, R_4 e R_5 independentemente um do outro são hidrogênio, OR_8 , ou SR_9 , R_3 , R_6 e R_7 são hidrogênio, R_8 e R_9 são alquila C_1-C_4 e Y é alquilenos C_2-C_6 linear ou ramificado, fenileno ou um grupo da fórmula XI ou é alquilenos C_4-C_6 interrompido uma vez ou duas vezes por -O- ou -S-.

A preferência é dada, ademais, aos compostos da fórmula I em que R_3 , R_4 , R_5 , R_6 e R_7 independentemente um do outro são hidrogênio, cloro, fenila, alquila C_1-C_{12} não-substituída ou substituída por OH, alcóxi C_1-C_4 ou fenila, ou alquila C_2-C_{12} interrompida por -O-, ou R_3 , R_4 , R_5 , R_6 e R_7 são OR_8 , SR_9 , $NR_{10}R_{11}$, onde os substituintes OR_8 , SR_9 , $NR_{10}R_{11}$ podem formar anéis de 5 ou 6 membros por meio dos radicais R_8 , R_9 , R_{10} e/ou R_{11} com outros substituintes no anel fenila ou com um dos átomos de C do anel fenila.

Igualmente preferidos são os compostos da fórmula I em que R_8 é hidrogênio ou alquila C_1-C_{12} não-substituída ou substituída por OH, alcóxi C_1-C_4 , fenila ou fenóxi ou R_8 é alquila C_1-C_{12} interrompida por -O-, fenila, alila ou cicloexila.

Em particular, R_8 é hidrogênio, alquila C_1-C_4 não-substituída ou substituída por alcóxi C_1-C_4 ou fenila.

Também dignos de ênfase são os compostos da fórmula I em que R_9 é alquila C_1-C_{12} não-substituída ou substituída por OH, alcóxi C_1-C_4 ou R_9 é alquila C_2-C_{12} que é interrompida por -O- ou R_9 é fenila substituída por alquila C_1-C_4 e/ou alcóxi C_1-C_4 não substituído.

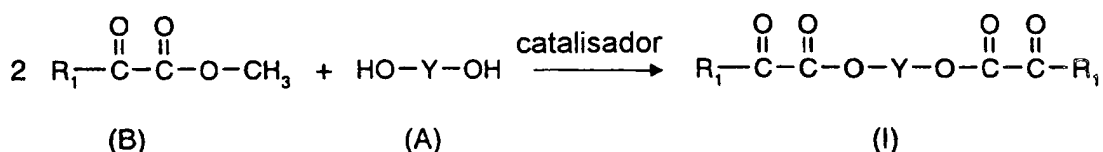
Em particular, R_9 é alquila C_1-C_4 não-substituída ou substituída por alcóxi C_1-C_4 ou fenila.

Outros compostos preferidos da fórmula I são aqueles em que R_{10} e R_{11} são idênticos e são alquila C_1-C_4 ou em que R_{10} e R_{11} , juntos com o

átomo de N ao qual eles estão ligados, formam um anel de 6 membros que pode ser interrompido por O.

R_{14} é preferivelmente hidrogênio ou alquila C_1 - C_4 .

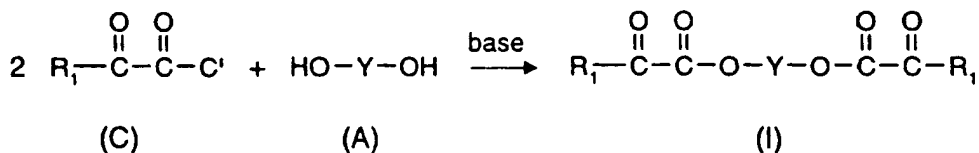
- I. Os compostos da fórmula I da invenção podem ser preparados, por exemplo, mediante a reação de dióis (A) com monoésteres arilglioxálicos (B), tais como o éster de metila correspondente, por exemplo, na presença de um catalisador:



R_1 é como definido acima.

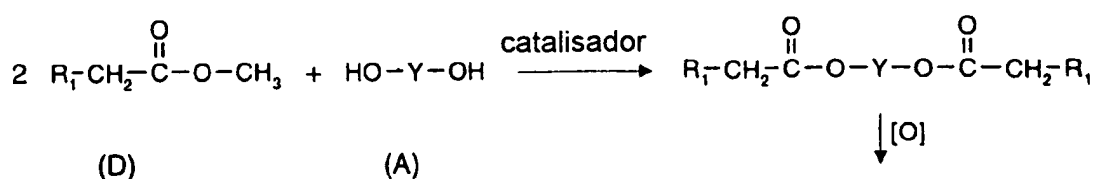
- 10 O catalisador usado é um dos catalisadores bem conhecido para o trabalhador habilitado para reações de transesterificação, tais como óxido de dibutilestanho ou ácido p-toluenossulfônico, por exemplo.

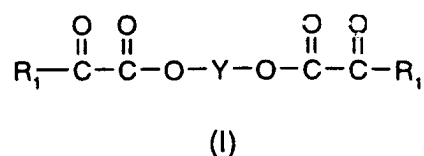
- II. Uma outra possibilidade para se obter os compostos da invenção é a reação catalisada com base de haletos arilglioxálicos (C), preferivelmente os cloretos, com um diol (A):



- 20 As bases a serem usadas para tais reações são bem conhecidas para o trabalhador habilitado. As bases aquosas não devem ser empregadas. Exemplos de bases adequadas são carbonatos, bases de amina terciária, tais como trietilamina ou piridina, por exemplo.

- III. É também possível obter os compostos da invenção, por exemplo, pela reação de dióis (A) com ésteres arilacéticos correspondentes (D) na presença de um catalisador e com oxidação subsequente:

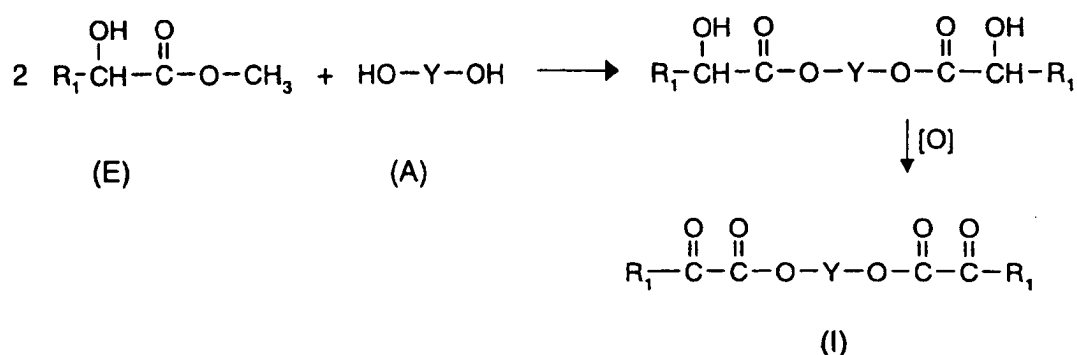




Exemplos de catalisadores que podem ser empregados são aqueles descritos sob I.

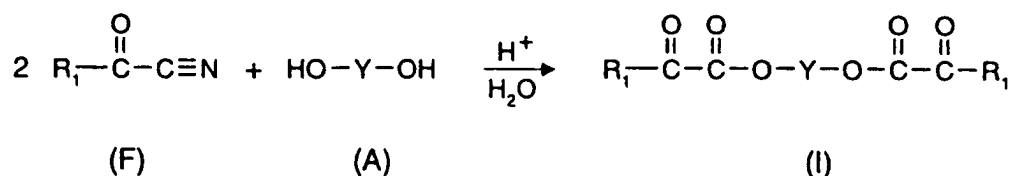
A etapa de oxidação pode acontecer, por exemplo, como descrito em J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1993), 323 ou em Synthesis (1994), 915.

IV. Um outro método de preparação adequado para os compostos da fórmula I da invenção é, por exemplo, a reação de ésteres arilacéticos correspondentes substituídos por hidróxi (E) com dióis (A) e com oxidação subsequente:

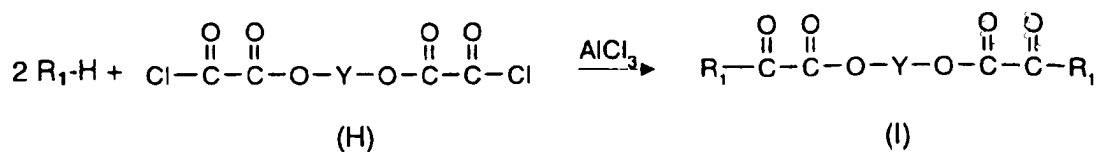


A oxidação pode ser realizada, por exemplo, pelo método descrito em J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1994), 1807.

V. Uma outra opção de preparação para os compostos da fórmula I da invenção é a reação catalisada por ácido de cianetos arilcarboxílicos (F) com dióis (A):



VI. Os compostos da fórmula I da invenção podem também ser obtidos, por exemplo, pela reação Friedel-Crafts de arilas com cloretos oxocarboxílicos diméricos (H) na presença de cloreto de alumínio:



Os catalisadores que podem ser usados são os catalisadores que são bem conhecidos do trabalhador habilitado e são costumeiros para reações Friedel-Crafts, os exemplos sendo cloreto de estanho, cloreto de zinco, cloreto de alumínio, cloreto de titânio ou terras ácidas.

Na preparação de compostos assimétricos da fórmula I, isto é, aqueles em que R_1 e R_2 têm definições diferentes, a reação é realizada usando-se os precursores apropriados diferentes, judiciosamente em uma relação de 1:1.

Em geral, as reações I, III e IV podem ser realizadas sem usar um solvente, com um dos componentes de reação que é líquido, por exemplo o diol, agindo como solvente. É também possível, entretanto, realizar as reações em um solvente inerte. Exemplos de solventes adequados são hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos tais como alcanos e misturas de alcanos, cicloexano, benzeno, tolueno ou xileno, por exemplo. O ponto de ebulição destes solventes, no entanto, deve situar-se acima daquele do álcool que é formado no curso da reação.

As outras sínteses ressaltadas acima são judiciosamente conduzidas em um solvente inerte. Os exemplos adequados são aqueles indicados acima.

No caso das reações I, III e IV é judicioso garantir que o álcool que forma no curso da reação seja removido da mistura de reação. Isto acontece, por exemplo, por destilação.

As reações são realizadas a temperaturas diferentes dependendo dos materiais de partida e solventes usados. As temperaturas e outras condições de reação requeridas para as reações correspondentes são geralmente conhecidas e são familiares ao trabalhador habilitado.

Os produtos da reação podem ser separados e purificados por métodos gerais costumeiros, por exemplo, pela cristalização, destilação ou cromatografia.

A preparação dos materiais de partida requeridos para sintetizar os compostos da fórmula I da invenção é geralmente conhecida e bem conhecida para o trabalhador habilitado. Os materiais de partida (B), (C), (D) e (F) onde R_1 = fenila, de fato são obteníveis comercialmente.

5 Por exemplo, os ésteres arilglioxálicos (B), por exemplo, são obtidos pela reação Friedel-Crafts das arilas e do cloreto de éster de metila oxocarboxílico correspondente, ou pela esterificação de cloretos arilglioxálicos (C) com álcoois.

Os cloretos de arilglioxálicos (C) podem ser obtidos, por exemplo, pela cloração do ácido correspondente com, por exemplo, SOCl_2 .

Os cianetos arilcarboxílicos (F) podem ser obtidos, por exemplo, pela reação dos cloretos ácidos correspondentes com CuCN .

A preparação de ésteres de metila arilacéticos (D) é possível, por exemplo, mediante a reação catalisada de ácido de aril- $\text{CH}_2\text{-CN}$ com metanol. Esta reação é descrita, por exemplo, em Org. Syn. Coll. Vol. I, 270. Os aril- CH_2 -cianetos correspondentes podem ser obtidos, por exemplo, a partir dos cloretos correspondentes usando NaCN , como é apresentado, por exemplo, em Org. Syn. Coll. Vol. I, 107 e Org. Syn. Coll. Vol. IV, 576.

A síntese de ésteres de etila arilacéticos (D) é para ser encontrada, por exemplo, em J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1969), 515, o brometo de arila correspondente sendo reagido com $\text{N}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ na presença de éter Li/dietílico, CuBr . Um outro método, a reação de brometos de arila com acetato de etila e NaH , é descrito, por exemplo, em J. Am. Chem. Soc. (1959) 81, 1627. J. Org. Chem. (1968) 33, 1675 descreve a reação de Grignard de brometos de arila com $\text{BrCH}_2\text{COOOC}_2\text{H}_5$ para dar o éster de etila arilacético (D).

A preparação dos dióis (A) é familiar ao trabalhador habilitado e é amplamente descrita na literatura. Muitos destes compostos são obteníveis comercialmente.

30 De acordo com a invenção os compostos da fórmula I podem ser usados como fotoiniciadores para a fotopolimerização de compostos etilenicamente insaturados ou de misturas que incluem tais compostos.

Este uso pode também ser realizado em combinação com um outro fotoiniciador e/ou outros aditivos.

A invenção portanto adicionalmente fornece composições fotopolimerizáveis compreendendo

- 5 (a) pelo menos uma composição fotopolimerizável etilenicamente insaturada e
- (b) como fotoiniciador, pelo menos um composto da fórmula I, também sendo possível para a composição, além do componente (b), para compreender outros fotoiniciadores (c) e/ou outros aditivos (d).

10 Os compostos insaturados podem incluir uma ou mais ligações duplas olefínicas. Elas podem ser de massa molecular baixa (monomérica) ou elevada (oligomérica). Exemplos de monômeros contendo uma ligação dupla são acrilatos ou metacrilatos de alquila ou hidroxialquila, por exemplo, metila, etila, butila, acrilato de 2-etilexila ou 2-hidroxietila, acrilato de isobor-
 15 nila, metacrilato de metila ou metacrilato de etila. Os acrilatos de silicone são também vantajosos. Outros exemplos são acrilonitrila, acrilamida, metacrilamida, (met)acrilamidas N-substituídas, ésteres de vinila tais como acetato vinílico, éteres vinílicos tais como éter vinílico de isobutila, estireno, alquil- e haloestirenos, N-vinilpirrolidona, cloreto de vinila ou cloreto de vinili-
 20 deno.

Exemplos de monômeros contendo duas ou mais ligações duplas são os diacrilatos de etileno glicol, propileno glicol, neopentila glicol, hexametileno glicol ou de bisfenol A, e 4,4'-bis(2-acril-oiloxietóxi)difenilpropano, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato ou tetraacrilato de pen-
 25 taeritritol, acrilato de vinila, divinilbenzeno, succinato de divinila, ftalato de dialila, fosfato de trialila, isocianurato de trialila ou isocianurato de tris(2-acriloiletila).

Exemplos de compostos poliinsaturados de massa molecular relativamente elevada (oligômeros) são resinas de epóxi acrilisizadas, poli-
 30 ésteres acrilisizados, poliésteres contendo éter vinílico ou grupos epóxi, e também poliuretanos e poliéteres. Outros exemplos de oligômeros insaturados são resinas de poliéster insaturadas, que são usualmente preparadas

de ácido maléico, ácido ftálico e um ou mais dióis e têm pesos moleculares de cerca de 500 a 3000. Além disso é também possível empregar monômeros e oligômeros de éter vinílico, e também oligômeros terminados em maleato com poliéster, poliuretano, poliéter, éter polivinílico e cadeias principais de epóxi. De particular adequabilidade são combinações de oligômeros que carregam grupos de éter vinílico e de polímeros como descrito na WO 90/01512. No entanto, os copolímeros de éter vinílico e os monômeros funcionalizados de ácido maléico são também adequados. Os oligômeros insaturados desta variedade podem também ser referidos como pré-polímeros.

Exemplos particularmente adequados são ésteres de ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados e polióis ou poliepóxidos, e polímeros tendo grupos etilenicamente insaturados na cadeia ou em grupos laterais, por exemplo, poliésteres, poliamidas e poliuretanos insaturados e seus copolímeros, resinas alquídicas, copolímeros de polibutadieno e butadieno, copolímeros de poliisopreno e isopreno, polímeros e copolímeros contendo grupos de (met)acrílico em cadeias laterais, e também misturas de um ou mais de tais polímeros.

Exemplos de ácidos carboxílicos insaturados são ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico, ácido itacônico, ácido cinâmico e ácidos graxos insaturados tais como ácido linolênico ou ácido oléico. Os ácidos acrílico e metacrílico são preferidos.

Polióis adequados são aromáticos e, em particular, polióis alifáticos e cicloalifáticos. Exemplos de polióis aromáticos são hidroquinona, 4,4'-diidroxidifenila, 2,2-di(4-hidroxifenil)propano, e também novolacas e resóis. Exemplos de poliepóxidos são aqueles com base nos polióis acima mencionados, especialmente os polióis aromáticos, e epicloroidrina. Outros polióis adequados são polímeros e copolímeros contendo grupos hidroxila na cadeia polimérica ou em grupos laterais, exemplos sendo álcool polivinílico e copolímeros deste ou metacrilatos de poliidroxiálquila ou seus copolímeros. Outros polióis que são adequados são oligoésteres tendo grupos terminais hidroxila.

Exemplos de polióis alifáticos e cicloalifáticos são alquilenodióis tendo preferivelmente de 2 a 12 átomos de C, tais como etileno glicol, 1,2- ou 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- ou 1,4-butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, octanodiol, dodecanodiol, dietileno glicol, trietileno glicol, polietileno glicóis
 5 tendo pesos moleculares preferivelmente de 200 a 1500, 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-, 1,3- ou 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-diidroxitilcicloexano, glicerol, tris(β -hidroxietil)amina, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol e sorbitol.

Os polióis podem ser parcial ou completamente esterificados
 10 com um ácido carboxílico ou com ácidos carboxílicos insaturados diferentes, e em ésteres parciais os grupos livres hidroxila podem ser modificados, por exemplo, eterificados ou esterificados com outros ácidos carboxílicos.

Exemplos de ésteres são:

triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetiloletano, tri-
 15 met-acrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetiloletano, dimetacrilato de tetrametileno glicol, dimetacrilato de trietileno glicol, diacrilato de tetraetileno glicol, diacrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de dipentaeritritol, triacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de dipentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol,
 20 hexaacrilato de dipentaeritritol, octaacrilato de tripentaeritritol, dimetacrilato de pentaeritritol, trimetacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de dipentaeritritol, tetrametacrilato de dipentaeritritol, octametacrilato de tripentaeritritol, diitaconato de pentaeritritol, tris-itaconato de dipentaeritritol, pentaitaconato de dipentaeritritol, hexaitaconato de dipentaeritritol, diacrilato de etileno glicol,
 25 col, diacrilato de 1,3-butanodiol, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, diitaconato de 1,4-butanodiol, triacrilato de sorbitol, tetraacrilato de sorbitol, triacrilato modificado por pentaeritritol, tetra-metacrilato de sorbitol, pentaacrilato de sorbitol, hexaacrilato de sorbitol, acrilatos e metacrilatos de oligoéster, diacrilato e triacrilato de glicerol, diacrilato de 1,4-cicloexano, bisacrilatos e
 30 bismetacrilatos de polietileno glicol com um peso molecular de 200 a 1500, ou suas misturas.

Também adequados como componentes (a) são as amidas de

ácidos carboxílicos insaturados idênticos ou diferentes com poliaminas aromáticas, cicloalifáticas e alifáticas tendo preferivelmente de 2 a 6, especialmente de 2 a 4, grupos de amino. Exemplos de tais poliaminas são etilenodiamina, 1,2- ou 1,3-propilenodiamina, 1,2-, 1,3- ou 1,4-butilenodiamina, 1,5-pentilenodiamina, 1,6-hexilenodiamina, octilenodiamina, dodecilenodiamina, 1,4-diaminocicloexano, isoforonodiamina, fenilenodiamina, bisfenilenodiamina, éter de di- β -aminoetila, dietilenotriamina, trietilenotetramina, di(β -aminoetóxi)- ou di(β -aminopropóxi)etano. Outras poliaminas adequadas são polímeros e copolímeros, preferivelmente com grupos adicionais de amino na cadeia lateral, e oligoamidas tendo grupos terminais de amino. Exemplos de tais amidas insaturadas são metilenobisacrilamida, 1,6-hexametilenobisacrilamida, dietilenotriamina-trismetacrilamida, bis(metacrilamidopropóxi)etano, metacrilato de β -metacrilamidoetila e N[(β -hidroxietóxi)etila]acrilamida.

Poliésteres e poliamidas insaturados adequados são derivados, por exemplo, de ácido maléico e de dióis ou diaminas. Algum do ácido maléico pode ser substituído por outros ácidos dicarboxílicos. Eles podem ser usados juntos com comonômeros etilenicamente insaturados, por exemplo, estireno. Os poliésteres e poliamidas podem também ser derivados de ácidos dicarboxílicos e de dióis ou diaminas etilenicamente insaturados, especialmente daqueles com cadeias relativamente longas de, por exemplo, 6 a 20 átomos de C. Exemplos de poliuretanos são aqueles compostos de diisocianatos saturados ou insaturados e de dióis insaturados ou, respectivamente, saturados.

Polibutadieno e poliisopreno e seus copolímeros são conhecidos. Exemplos de comonômeros adequados são as olefinas, tais como etileno, propeno, buteno e hexeno, (met)acrilatos, acrilonitrila, estireno ou cloreto de vinila. Os polímeros com grupos de (met)acrilato na cadeia lateral são também conhecidos. Eles podem, por exemplo, ser produtos da reação de resinas de epóxi com base em novolacas com ácido (met)acrílico, ou podem ser homo- ou copolímeros de álcool vinílico ou derivados de hidroxialquila destes que são esterificados com ácido (met)acrílico, ou podem ser

homo- e copolímeros de (met)acrilatos que são esterificados com (met)acrilatos de hidroxialquila.

Os compostos fotopolimerizáveis podem ser usados sozinhos ou em qualquer mistura desejada. É preferível usar misturas de (met)acrilatos de poliol.

Os aglutinantes igualmente podem ser adicionados àquelas composições novas, e isto é particularmente conveniente quando os compostos fotopolimerizáveis são substâncias líquidas ou viscosas. A quantidade de aglutinante pode, por exemplo, ser de 5 a 95%, preferivelmente de 10 a 90% e especialmente de 40 a 90%, em peso relativo ao conteúdo total de sólidos. A seleção de aglutinante é feita dependendo do campo de aplicação e das propriedades requeridas para este campo, tais como a capacidade para desenvolvimento em sistemas de solventes aquosos e orgânicos, adesão a substratos e sensibilidade a oxigênio.

Exemplos de aglutinantes adequados são polímeros tendo um peso molecular de cerca de 5000 a 2000000, preferivelmente de 10000 a 1000000. Os exemplos são: homo- e copolímeros de acrilatos e metacrilatos, por exemplo, copolímeros de ácido acrilato/metacrílico de metacrilato/etila de metila, poli(metacrilatos de alquila), poli(acrilatos de alquila); ésteres de celulose e éteres de celulose, tais como acetato de celulose, acetobutirato de celulose, metilcelulose, etilcelulose; polivinilbutiral, polivinilformal, borracha ciclizada, poliéteres tais como óxido de polietileno, óxido de polipropileno e politetraidrofurano; poliestireno, policarbonato, poliuretano, poliolefinas clorinadas, cloreto de polivinila, copolímeros de cloreto/vinilideno de vinila, copolímeros de cloreto de vinilideno com acrilonitrila, metacrilato de metila e acetato de vinila, acetato polivinílico, copoli(acetato de etileno/vinila), polímeros tais como policaprolactama e poli(hexametilenadipamida), e poliésteres tais como poli(tereftalato de etileno glicol) e poli(succinato de hexametileno glicol) e poliimidas.

Os compostos insaturados podem também ser usados como uma mistura com componentes de formação de película não-fotopolimerizáveis. Estes podem, por exemplo, ser polímeros fisicamente

secos ou suas soluções em solventes orgânicos, por exemplo, acetobutirato de nitrocelulose ou celulose. Eles podem também, entretanto, ser resinas quimicamente e/ou termicamente curáveis (curável por calor), os exemplos sendo poliisocianatos, poliepóxidos e resinas de melamina, bem como pre-
5 cursores de poliimida. O uso de resinas curáveis por calor ao mesmo tempo é importante para uso em sistemas conhecidos como sistemas híbridos, que em um primeiro estágio são fotopolimerizados e em um segundo estágio são reticulados por meio de pós-tratamento térmico.

Os fotoiniciadores de acordo com a invenção são ainda adequados como iniciadores para a cura de sistemas de secagem oxidativa, tais como são por exemplo descritos em "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen", Vol. III, 296-328, Verlag W. A. Colomb in Heenemann GmbH, Berlin-Oberschwandorf (1976).

Além do fotoiniciador as misturas fotopolimerizáveis podem incluir vários aditivos (d). Exemplos destes são inibidores térmicos, que são destinados a prevenir a polimerização prematura, os exemplos sendo hidroquinona, derivados de hidroquinona, p-metoxifenol, β -naftol ou fenóis estericamente impedidos, tais como 2,6-di-terc-butil-p-cresol. De modo a aumentar a estabilidade na armazenagem no escuro é possível, por exemplo, usar
15 compostos de cobre, tais como naftenato, estearato ou octoato de cobre, compostos de fósforo, por exemplo trifenilfosfina, tributilfosfina, fosfito de trietila, fosfito de trifenila ou fosfito de tribenzila, compostos de amônio quaternário, por exemplo, cloreto de tetrametilamônio ou cloreto de trimetilbenzilamônio, ou derivados de hidroxilamina, por exemplo N-dietilhidroxilamina.
20 Para excluir o oxigênio atmosférico durante a polimerização é possível adicionar parafina ou substâncias similares semelhantes a cera que, sendo de solubilidade inadequada no polímero, emigra para a superfície no começo da polimerização e forma uma camada superficial transparente que previne o ingresso do ar. É também possível aplicar uma camada impermeável ao
25 oxigênio. Estabilizadores de luz que podem ser adicionados em uma quantidade pequena são absorvedores de UV, por exemplo aqueles do tipo hidroxifenilbenzotriazol, hidroxifenil-benzofenona, oxalamida ou hidroxifenil-s-

triazina. Estes compostos podem ser usados individualmente ou em misturas, com ou sem aminas estericamente impedidas (HALS).

Exemplos de tais absorvedores de UV e estabilizadores de luz são:

- 5 1. 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazóis por exemplo 2-(2'-hidróxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidróxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidróxi-5'-metil-fenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-sec-butil-5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidróxi-4'-octoxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-amil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-bis-(α,α -dimetilbenzil)-2-hidroxifenil)benzotriazol, mistura de 2-(3'-terc-butil-2'-hidróxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etil-hexil-óxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidróxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidróxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidróxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilhexilóxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidróxi-5'-metilfenil)benzotriazol, e 2-(3'-terc-butil-2'-hidróxi-5'-(2-isooctiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2,2'-metilenobis [4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-il-fenol]; produto da transesterificação de 2-(3'-terc-butil-5'-(2-metoxicarboniletil)-2'-hidróxi-fenil)-benzotriazol com polietileno glicol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ onde R = 3'-terc-butil-4'-hidróxi-5'-2H-benzotriazol -2-il- fenila.
- 25 2. 2-Hidroxibenzofenonas, por exemplo, o derivado de 4-hidróxi-, 4-metóxi-, 4-octóxi-, 4-decilóxi-, 4-dodecilóxi-, 4-benzilóxi-, 4,2',4'-triidróxi e 2'-hidróxi-4,4'-dimetóxi.
- 30 3. Ésteres de ácidos benzóicos substituídos ou não-substituídos, por exemplo, salicilato de 4-terc-butilfenila, salicilato de fenila, salicilato de octilfenila, dibenzoilresorcinol, bis(4-terc-butilbenzoi) resorcinol, benzoilresorcinol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2,4-di-terc-butilfenila, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de hexadecila, 3,5-di-terc-butil-4-

hidroxibenzoato de octadecila, e 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2-metil-4,6-di-terc-butilfenila.

4. Acrilatos, por exemplo, acrilato de α -ciano- β,β -difenil isooctila ou etila, α -carbometoxicinamato de metila, α -ciano- β -metil-p-metoxicinamato de butila ou metila, α -carboximetóxi-p-metoxicinamato de metila e N-(β -carbometóxi- β -cianovinil)-2-metilindolina.

5. Aminas estericamente impedidas, por exemplo, sebacato de bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidila), succinato de bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidila), sebacato de bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidila), n-butil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzilmalonato de bis-(1,2,2,6,6-penta metilpiperidila), produto da condensação de 1-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina e ácido succínico, produto da condensação de N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) hexa-metilenodiamina e 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-s-triazina, nitrilotriacetato de tris-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidila), tetraoato de tetraquis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butano, 1,1'-(1,2-etanodíila) bis (3,3,5,5-tetrametil-piperazinona), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-estearilóxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, maloato de 2-n-butil-2-(2-hidróxi-3,5-di-terc-butilbenzil) bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidila), 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro-[4,5] decano-2,4-diona, sebacato de bis-(1-octilóxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidila), succinato de bis-(1-octilóxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidila), produto da condensação de N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) hexametilenodiamina e 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, produto da condensação de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina e 1,2-bis-(3-aminopropil-amino) etano, produto da condensação de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina e 1,2-bis-(3-aminopropilamino) etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro [4,5] decano-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidina-2,5-diona e 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-penta-metil-4-piperidil)-pirrolidina-2,5-diona.

6. Oxalamidas, por exemplo, 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctilóxi-5,5'-di-terc-butiloxanilida, 2,2'-didodecilóxi-5,5'-di-terc-butiloxanilida, 2-etóxi-2'-etil-oxanilida, N,N'-bis-(3-dimetilamino-

propil)oxalamida, 2-etóxi-5-terc-butil-2'-etiloxanilida e sua mistura com 2-etóxi-2'-etil-5,4'-di-terc-butiloxanilida, misturas de oxanalidas di-substituídas por o- e p-metóxi e de o- e p-etóxi.

7. 2-(2-Hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, por exemplo, 2,4,6-tris(2-hidróxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidróxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2,4-diidroxifenil)-4,6-bis (2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis (2-hidróxi-4-propilóxi-fenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidróxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis (4-metilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidróxi-4-dodeciloxifenil)-4,6-bis (2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidróxi-4-(2-hidróxi-3-butilóxi-propilóxi)fenil]-4,6-bis (2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidróxi-4-(2-hidróxi-3-octilóxi-propilóxi)fenil]-4,6-bis (2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[4-dodecil/tridecil-óxi-(2-hidroxipropil)óxi-2-hidróxi-fenil]-4,6-bis (2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina.

8. Fosfitos e fosfonitos, por exemplo, fosfito de trifenila, fosfitos de difenil alquila, fosfitos de fenil dialquila, fosfito de tris(nonilfenila), fosfito de trilaurila, fosfito de trioctadecila, difosfito de diestearil pentaeritritila, fosfito de tris-(2,4-di-terc-butilfenila), difosfito de diisodecil pentaeritritila, difosfito de pentaeritritila de bis-(2,4-di-terc-butilfenila), difosfito de pentaeritritila de bis-(2,6-di-terc-butil-4-metilfenila), difosfito de pentaeritritila de bis-isodecilóxi, difosfito de pentaeritritila de bis-(2,4-di-terc-butil-6-metilfenila), difosfito de pentaeritritila de bis-(2,4,6-tri-terc-butilfenila), trifosfito de triestearil sorbitila, difosfonito de tetraquis-(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-bifenileno, 6-isooctilóxi-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12H-dibenzo [d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 6-flúor-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenzo [d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, fosfito de metila de bis-(2,4-di-terc-butil-6-metilfenila) e fosfito de etila de bis (2,4-di-terc-butil-6-metilfenila).

Outros aditivos conhecidos na técnica podem ser adicionados, como por exemplo melhoradores de fluxo e promotores de adesão.

Para acelerar a polimerização é possível adicionar aminas, por exemplo, trietanolamina, N-metildietanolamina, p-dimetilaminobenzoato ou cetona de Michler. A ação das aminas pode ser intensificada pela adição de cetonas aromáticas do tipo benzofenona. Exemplos de aminas que podem

ser usadas como seqüestrantes de oxigênio são N,N-dialquilanilinas substituídas, como são descritos na EP-A 339841. Outros aceleradores, co-iniciadores e autoxidantes são tióis, tioéteres, dissulfetos, sais de fosfônio, óxidos de fosfina ou fosfinas, como descrito, por exemplo, na EP-A 438123,
5 na GB-A 2180358 e na JP-A Hei 6-68309.

É ainda possível adicionar agentes de transferência de cadeia que são costumeiros na técnica para as composições de acordo com a invenção. Exemplos são mercaptanos, aminas e benzotiazóis.

A fotopolimerização pode também ser acelerada mediante a
10 adição ainda de fotossensibilizadores como outros aditivos (d) que mudam ou ampliam a sensibilidade espectral. Estes são, em particular, compostos de carbonila aromáticos, por exemplo, benzofenona, tioxantona, antraquinona e derivados de 3-acil-cumarina, e também 3-(aróilmetileno)tiazolinas, quinona de cânfora, mas também eosina, rodamina e tinturas de eritrosina.
15 Também as aminas acima descritas podem ser consideradas como fotossensibilizadores.

O processo de cura pode ser assistido por, em particular, composições que são pigmentadas (por exemplo com dióxido de titânio), e também mediante a adição de um componente que sob condições térmicas forma radicais livres, por exemplo um composto azo tal como 2,2'-azobis(4-metóxi-2,4-dimetilvaleronitrila), um triazeno, sulfeto de diazo, pentazadieno
20 ou um composto de peróxi, por exemplo, um hidroperóxido ou peroxicarbonato, por exemplo hidroperóxido de t-butila, como descrito por exemplo na EP-A 245639.

25 As composições de acordo com a invenção podem compreender como outro aditivo (d) uma tintura fotorredutível, por exemplo, tinturas de xanteno, benzoxanteno, benzotioxanteno, tiazina, pironina, porfirina ou acridina, e/ou compostos de trialogenometila que podem ser separados por irradiação. Composições similares são por exemplo descritas na EP-A
30 445624.

Outros aditivos costumeiros (d), dependendo do uso destinado, são abrillantadores óticos, cargas, pigmentos, tinturas, agentes umectantes

ou auxiliares de nivelamento.

De modo a curar revestimentos espessos e pigmentados é apropriado adicionar microesferas de vidro ou fibras de vidro pulverizadas, como descrito por exemplo na US 5013768.

- 5 A seleção de aditivos é feita dependendo do campo de aplicação e das propriedades requeridas para este campo. Os aditivos (d) descritos acima são costumeiros na técnica e conseqüentemente são adicionados em quantidades que são úteis na respectiva aplicação.

- A invenção também fornece composições compreendendo como
10 componente (a) pelo menos um composto fotopolimerizável etilenicamente insaturado que é emulsificado ou dissolvido em água. Muitas variantes de tais dispersões pré-poliméricas aquosas curáveis por radiação são comercialmente disponíveis. Uma dispersão pré-polimérica é entendida como sendo uma dispersão de água e pelo menos um pré-polímero dispersado nela. A
15 concentração de água nestes sistemas é , por exemplo, de 5 a 80% em peso, em particular de 30 a 60% em peso. A concentração do pré-polímero ou mistura pré-polimérica curável por radiação é, por exemplo, de 95 a 20% em peso, em particular de 70 a 40% em peso. Nestas composições a soma das porcentagens dadas para a água e o pré-polímero é em cada caso 100,
20 com auxiliares e aditivos sendo adicionados em quantidades variando dependendo do uso destinado.

- Os pré-polímeros formando películas curáveis por radiação que são dispersos em água e são freqüentemente também dissolvidos, são dispersões pré-poliméricas aquosas de pré-polímeros etilenicamente insaturados mono- ou polifuncionais que são conhecidos por si, podem ser iniciados
25 por radicais livres e têm por exemplo um conteúdo de 0,01 a 1,0 mol de ligações duplas polimerizáveis por 100 g de pré-polímero e um peso molecular médio de, por exemplo, pelo menos 400, em particular de 500 a 10.000. Os pré-polímeros com pesos moleculares mais elevados, entretanto, podem também ser considerados dependendo da aplicação destinada. O
30 uso é feito, por exemplo, de poliésteres contendo ligações duplas C-C polimerizáveis e tendo uma quantidade de ácido de não mais do que 10, de po-

liéteres contendo ligações duplas C-C polimerizáveis, de produtos de reação contendo hidroxila de um poliepóxido, contendo pelo menos dois grupos epóxidos por molécula, com pelo menos um ácido carboxílico α,β -etilenicamente insaturado, de (met)acrilatos de poliuretano e de copolímeros acrílicos que contêm radicais acrílicos α,β -etilenicamente insaturados, como são descritos na EP-A 12339. Misturas destes pré-polímeros podem igualmente ser usadas. Também adequados são os pré-polímeros polimerizáveis descritos na EP-A 33896, que são produtos de adição de tioéter de pré-polímeros polimerizáveis tendo um peso molecular médio de pelo menos 600, um conteúdo de grupo carboxila de 0,2 a 15% e um conteúdo de 0,01 a 0,8 mol de ligações duplas C-C polimerizáveis por 100 g de pré-polímero. Outras dispersões aquosas adequadas, com base em polímeros específicos de (met)acrilato de alquila, são descritas na EP-A 41125, e pré-polímeros curáveis por radiação dispersíveis em água de acrilatos de uretano podem ser observados na DE-A 2936039.

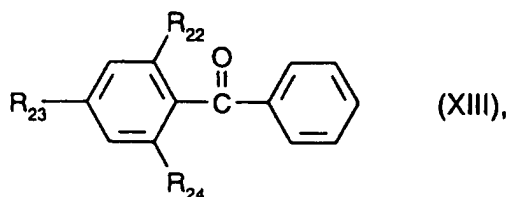
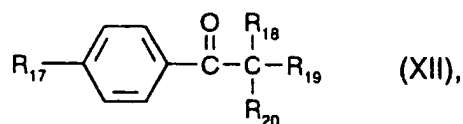
Outros aditivos que podem ser incluídos nestas dispersões pré-poliméricas aquosas curáveis por radiação são auxiliares de dispersão, emulsificadores, antioxidantes, estabilizadores de luz, tinturas, pigmentos, cargas, por exemplo, talco, gesso, ácido silícico, rutilo, negro de fumo, óxido de zinco, óxidos de ferro, aceleradores de reação, agentes de nivelamento, lubrificantes, agentes umectantes, espessantes, agentes de alisamento, antiespumantes e outros auxiliares costumeiros na tecnologia de tintas. Os auxiliares de dispersão adequados são compostos orgânicos solúveis em água que são de massa molecular elevada e contêm grupos polares, os exemplos sendo álcoois polivinílicos, éteres de polivinilpirrolidona ou de celulose. Os emulsificadores que podem ser usados são emulsificadores não-iônicos e, se desejado, emulsificadores iônicos igualmente.

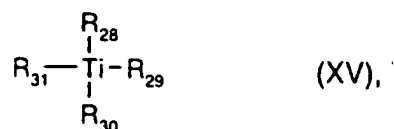
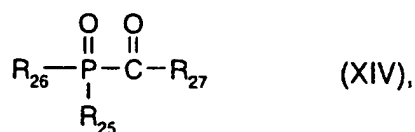
Em certos casos pode ser vantajoso usar misturas de dois ou mais dos sistemas fotoiniciadores novos. É naturalmente da mesma forma possível usar misturas com fotoiniciadores conhecidos, por exemplo misturas com benzofenona, derivados de benzofenona, acetofenona, derivados de acetofenona, por exemplo, cetonas de fenila α -hidroxicicloalquila ou 2-

hidróxi-2-metil-1-fenil-propanona, dialcoxiacetofenonas, α -hidróxi- ou α aminoacetofenonas, por exemplo (4-metiltiobenzoil)-1-metil-1-morfolinoetano, (4-morfolinobenzoil)-1-benzil-1-dimetilaminopropano, 4-aroil-1,3-dioxolanos, éteres de alquila benzoína e cetais de benzila, por exemplo, cetal de benzila dimetila, ésteres fenilglioxálicos e seus derivados, óxidos de fosfina monoacila, por exemplo, óxido de (2,4,6-trimetilbenzoil) difenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, por exemplo óxido de bis (2,6-dimetóxi-benzoil)-(2,4,4-trimetil-pentila) fosfina, óxido de bis (2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina, óxido de bis (2,4,6-trimetilbenzoil)-2,4-dipentoxifenilfosfina, óxidos de trisacilfosfina, compostos de ferrocênio, ou titanocenos, por exemplo, bis (ciclopentadienil)-bis (2,6-difluór-3-pirril-fenil) titânio.

Onde os novos sistemas fotoiniciadores são empregados em sistemas híbridos, o uso é feito, além dos novos endurecedores de radical livre, de fotoiniciadores catiônicos, por exemplo, compostos de peróxido tais como peróxido de benzoíla (outros peróxidos adequados são descritos na patente US 4950581 coluna 19, linhas 17 a 25), sais de sulfônio, fosfônio ou iodônio aromáticos como descritos por exemplo na Patente US 4950581, coluna 18, linha 60 à coluna 19, linha 10 ou sais complexos de ciclopentadienil-areno-ferro(II), por exemplo, hexafluorofosfato de (η^6 -isopropilbenzeno)(η^5 -ciclopentadienila)ferro(II).

A invenção também fornece composições em que os fotoiniciadores adicionais (c) são compostos da fórmula XII, XIII, XIV, XV ou suas misturas,





em que

R_{17} é hidrogênio, alquila $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, alcóxi $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-OR}_{21}$,

5 morfolino, SCH_3 , um grupo $\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{G}}{\text{C}}}-$ ou um grupo $\left[\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{G}}{\text{C}}} \right]_n$;
 n tem um valor de 2 a 10;



G é um radical

R_{18} é hidroxila, alcóxi $\text{C}_1\text{-C}_{16}$, morfolino, dimetilamino ou $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m$ alquila $\text{C}_1\text{-C}_{16}$;

10 R_{19} e R_{20} independentemente um do outro são hidrogênio, alquila $\text{C}_1\text{-C}_6$, fenila, benzila, alcóxi $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ ou $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m$ alquila $\text{C}_1\text{-C}_{16}$, ou R_{19} e R_{20} , juntos com o átomo de carbono ao qual eles estão ligados, formam um anel cicloexila;

m é um número de 1 a 20;

15 onde R_{18} , R_{19} e R_{20} não são todos simultaneamente alcóxi $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ ou $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m$ alquila $\text{C}_1\text{-C}_{16}$, e

R_{21} é hidrogênio, $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ou $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$;

R_{22} e R_{24} independentemente um do outro são hidrogênio ou metila;

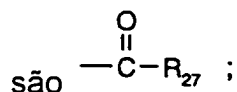
R_{23} é hidrogênio, metila ou feniltio, onde o anel fenila do radical feniltio pode ser substituído nas posições 4, 2, 2,4 ou 2,4,6 por alquila $\text{C}_1\text{-C}_4$;

20

R_{25} e R_{26} independentemente um do outro são alquila $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, cicloexila, ciclopentila, fenila, naftila ou bifenila, onde os radicais cicloexila, ciclopentila, fenila, naftila ou bifenilila são não-substituídos ou substituídos por halogênio, alquila $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ e/ou alcóxi $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, ou

25

R_{25} é um anel heterocíclico de 5 ou 6 membros contendo S ou N, ou

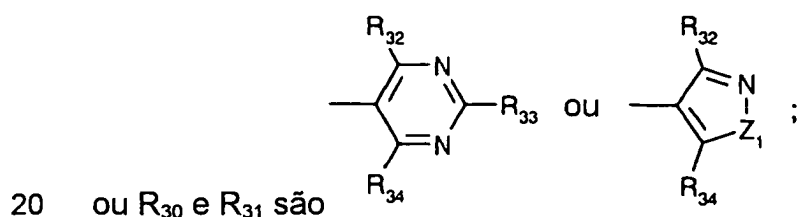


R_{27} é cicloexila, ciclopentila, fenila, naftila ou bifenilila, onde os radicais cicloexila, ciclopentila, fenila, naftila ou bifenilila são não-substituídos ou substituídos por halogênio, alquila C_1-C_4 e/ou alcóxi C_1-C_4 , ou

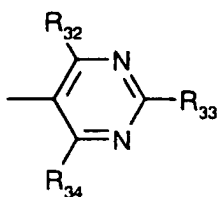
R_{27} é um anel heterocíclico de 5 ou 6 membros contendo S ou N;

R_{28} e R_{29} independentemente um do outro são ciclopentadienila que é não-substituída ou substituída uma vez, duas vezes ou três vezes por alquila C_1-C_{18} , alcóxi C_1-C_{18} , ciclopentila, cicloexila, ou halogênio; e

R_{30} e R_{31} independentemente um do outro são fenila que é substituída em pelo menos uma das duas posições orto à ligação titânio-carbono por átomos de flúor ou CF_3 e que pode conter como outros substituintes no anel aromático polioxaalquila ou pirrolinila não-substituída ou substituída uma ou duas vezes por alquila C_1-C_{12} , di(alquila C_1-C_{12})aminometila, morfolinometila, alquenila C_2-C_4 , metoximetila, etoximetila, trimetilsilila, formila, metóxi ou fenila,



R_{32} , R_{33} e R_{34} independentemente um do outro são hidrogênio, halogênio, alquenila C_2-C_{12} , alcóxi C_1-C_{12} , alcóxi C_2-C_{12} , que é interrompido por um a quatro átomos de O, cicloexilóxi, ciclopentilóxi, fenóxi ou benzilóxi, ou são bifenilila ou fenila não-substituída ou substituída por alcóxi C_1-C_4 , halogênio, feniltio ou alquiltio C_1-C_4 , onde R_{32} e R_{34} não são ambos simultaneamente hidrogênio e, no radical



pelo menos um radical R₃₂ ou R₃₄ é alcóxi C₁-C₁₂, alcóxi C₂-C₁₂ interrompido por um a quatro átomos de O, ou é cicloexilóxi, ciclopentilóxi, fenóxi ou benzilóxi;

Z₁ é O, S ou NR₃₅; e

5 R₃₅ é alquila C₁-C₈, fenila ou cicloexila.

R₁₇ como alquila C₁-C₁₈ pode ter as mesmas definições como descrito para R₁. Além disso, R₁₉ e R₂₀ como alquila C₁-C₆ e R₁₈ como alquila C₁-C₄ podem ter as mesmas definições como descrito para R₁ até a respectiva quantidade de átomos de C.

10 alquila C₁-C₁₈ pode ter as mesmas definições como descrito para R₁.

alcóxi C₁-C₁₈ é, por exemplo, alcóxi ramificado ou não-ramificado tal como metilóxi, etilóxi, n-propilóxi, isopropilóxi, n-butilóxi, isobutilóxi, sec-butilóxi, terc-butilóxi, pentilóxi, hexilóxi, heptilóxi, octilóxi, 2,4,4-trimetilpent-1-ilóxi, 2-etilexilóxi, nonilóxi, decilóxi, dodecilóxi ou octadecilóxi.

alcóxi C₂-C₁₂ tem as definições indicadas acima até a quantidade correspondente de átomos de C.

20 R₁₉, R₂₀ e R₁₈ como alcóxi C₁-C₁₆ podem ter as mesmas definições como descrito para R₁₇ até a quantidade correspondente de átomos de C, e são preferivelmente decilóxi, metóxi e etóxi, especialmente metóxi e etóxi.

25 O radical -O(CH₂CH₂O)_m alquila C₁-C₁₆ representa 1 a 20 unidades sucessivas de óxido de etileno cuja cadeia termina com uma alquila C₁-C₁₆. Preferivelmente, m é de 1 a 10, por exemplo de 1 a 8, em particular de 1 a 6. A cadeia de unidades de óxido de etileno é preferivelmente terminada por uma alquila C₁-C₁₀, por exemplo C₁-C₈, em particular por uma C₁-C₄.

R₂₃ como um anel feniltio substituído é preferivelmente p-toliltio.

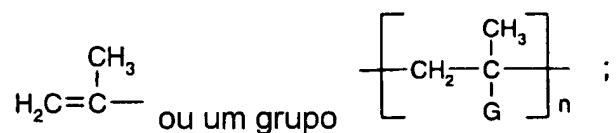
R₂₅ e R₂₆ como alquila C₁-C₂₀ são lineares ou ramificados e são, por exemplo alquila C₁-C₁₂, C₁-C₈, C₁-C₆ ou C₁-C₄. Os exemplos são

- metila, etila, propila, isopropila, n-butila, sec-butila, isobutila, terc-butila, pentila, hexila, heptila, 2,4,4-trimetilpentila, 2-etilexila, octila, nonila, decila, undecila, dodecila, tetradecila, pentadecila, hexadecila, heptadecila, octadecila, nonadecila ou icosila.
- 5 R_{25} como alquila é preferivelmente alquila C_1-C_8 .
- R_{25} , R_{26} , R_{27} como fenila substituída são substituídos de uma a cinco vezes, por exemplo, uma vez, duas vezes ou três vezes, especialmente três ou duas vezes, no anel fenila.
- 10 Fenila, naftila ou bifenilila substituídas são, por exemplo, substituídas por alquila C_1-C_4 linear ou ramificada tal como metila, etila, n-propila, i-propila, n-butila, i-butila, s-butila ou t-butila ou por alcóxi C_1-C_4 linear ou ramificado tal como metóxi, etóxi, n-propóxi, i-propóxi, n-butóxi, i-butóxi, s-butóxi ou t-butóxi, preferivelmente por metila ou metóxi.
- 15 Onde R_{25} , R_{26} e R_{27} são um anel heterocíclico de 5 ou 6 membros contendo S ou N então eles são por exemplo, tienila, pirrolila ou piridila.
- No termo di(alquila C_1-C_{12}) aminometila, a alquila C_1-C_{12} tem as mesmas definições como indicado para R_1 .
- 20 Alquenila C_2-C_{12} é linear ou ramificada, pode ser mono- ou poliinsaturada e é, por exemplo, alila, metalila, 1,1-dimetilalila, 1-butenila, 2-butenila, 1,3-pentadienila, 1-hexenila ou 1-octenila, especialmente alila.
- Alquiltio C_1-C_4 é linear ou ramificado e é, por exemplo, metiltio, etiltio, n-propiltio, i-propiltio, n-butiltio, i-butiltio, s-butiltio ou t-butiltio, preferi-
- 25 velmente metiltio.
- Alquenila C_2-C_4 é, por exemplo, alila, metalila, 1-butenila ou 2-butenila.
- Halogênio é flúor, cloro, bromo, ou iodo, preferivelmente, flúor, cloro ou bromo.
- 30 O termo polioxaalquila abrange a alquila C_2-C_{20} interrompida por 1 a 9 átomos de O e representa, por exemplo, unidades estruturais tais como CH_3-O-CH_2- , $CH_3CH_2-O-CH_2CH_2-$, $CH_3O[CH_2CH_2O]_y-$, onde $y = 1$ a 9,

$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$.

A preferência é dada a composições em que

R_{17} é hidrogênio, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OR}_{21}$, morfolino, SCH_3 , um grupo



5 R_{18} é hidroxila, alcóxi C_1-C_{16} , morfolino ou dimetilamino;

R_{19} e R_{20} independentemente um do outro são, alquila C_1-C_4 , fenila, benzila ou alcóxi C_1-C_{16} , ou R_{19} e R_{20} , juntos com o átomo de carbono ao qual eles estão ligados, formam um anel cicloexila.

R_{21} é hidrogênio ou $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$;

10 R_{22} , R_{23} e R_{24} são hidrogênio;

R_{25} é alquila C_1-C_{12} , fenila não-substituída ou fenila substituída por alquila C_1-C_{12} e/ou alcóxi C_1-C_{12} ;

R_{26} é $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_{27}$

R_{27} é fenila que é substituída por alquila C_1-C_4 e/ou alcóxi C_1-C_4 .

15 Os compostos preferidos das fórmulas XII, XIII, XIV e XV são cetona de fenila α -hidroxicicloexila ou 2-hidróxi-2-metil-1-fenilpropano, (4-metiltiobenzoil)-1-metil-1-morfolinoetano, (4-morfolino-benzoil)-1-benzil-1-dimetilamino-propano, cetal de dimetila benzila, óxido de (2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina, óxido de bis (2,6-dimetoxibenzoil)(2,4,4-trimetilpent-1-il) fosfina, óxido de bis (2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina ou óxido de bis (2,4,6-trimetilbenzoil)(2,4-dipentoxifenil) fosfina e dicitlopentadienilbis (2,6-difluór-3-pirrol) titânio.

25 A preferência é também dada a composições em que, na fórmula XII, R_{19} e R_{20} independentemente um do outro são alquila C_1-C_6 ou, juntos com o átomo de carbono ao qual eles estão ligados, formam um anel cicloexila e R_{18} é hidroxila.

A proporção dos compostos da fórmula I (= componente fotoiniciador (b)) na mistura com os compostos das fórmulas XII, XIII, XIV e/ou XV (= componente fotoiniciador (c)) é de 5 a 99%, por exemplo, de 20 a 80%,

preferivelmente de 25 a 75%.

Também importante são composições em que, nos compostos da fórmula XII, R_{19} e R_{20} são idênticos e são metila e R_{18} é hidroxila ou i-propóxi.

5 A preferência é igualmente dada a composições compreendendo compostos da fórmula I e compostos da fórmula XIV em que

R_{25} é fenila não-substituída ou substituída por mono- a tri-alquila C_1 - C_{12} e/ou alcóxi C_1 - C_{12} ou alquila C_1 - C_{12} ;

R_{26} é o grupo $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R}_{27} \end{array}$ ou fenila; e

10 R_{27} é fenila substituída de uma a três vezes por alquila C_1 - C_4 ou alcóxi C_1 - C_4 .

De interesse antes de mais nada são as composições como descrito acima que compreendem misturas de fotoiniciador das fórmulas I, XII, XIII, XIV e/ou XV e que são líquidas em temperatura ambiente.

15 A preparação dos compostos das fórmulas XII, XIII, XIV e XV é geralmente conhecida, e alguns dos compostos são obteníveis comercialmente. A preparação de compostos oligoméricos da fórmula XII é descrita, por exemplo, na EP-A-161 463. Uma descrição da preparação de compostos da fórmula XIII pode ser encontrada, por exemplo, na EP-A-209 831. A
20 preparação de compostos da fórmula XIV é apresentada, por exemplo, na EP-A 7508, EP-A 184 095 e GB-A 2 259 704. A preparação de compostos da fórmula XV é descrita, por exemplo, na EP-A 318 894, EP-A 318 893 e EP-A 565 488.

25 As composições fotopolimerizáveis geralmente compreendem de 0,05 a 15% em peso, preferivelmente de 0,1 a 5% em peso, do fotoiniciador, com base na composição. A quantidade refere-se à soma de todos os fotoiniciadores adicionados, se as misturas de iniciadores forem empregadas. Conseqüentemente, a quantidade ou refere-se ao fotoiniciador (b) ou aos fotoiniciadores (b) + (c).

30 As composições fotopolimerizáveis podem ser usadas para vários propósitos, por exemplo, como uma tinta de impressão, como uma pintu-

ra clara, como uma pintura branca, por exemplo para madeira ou metal, como revestimento em pó, como um material de revestimento, 'inter alia' para papel, madeira, metal ou plástico, como um revestimento curável com luz natural para a fabricação de edifícios e construção de estradas, para técnicas de reprodução fotográfica, para materiais de gravação holográfica, para técnicas de gravação de imagem ou para produzir placas de impressão que podem ser desenvolvidas com solventes orgânicos ou com álcalis, para produzir máscaras para impressão de tela, como composições de enchimento dental, como adesivos, como adesivos sensíveis à pressão, como resinas de laminação, como revestimento protetor de cauterização ou revestimento protetor permanente, e como máscaras de solda para circuitos eletrônicos, para produzir artigos tridimensionais pela cura da massa (cura de UV em moldes transparentes) ou por técnicas de estereolitografia, como é descrito, por exemplo, na US 4575330, para produzir materiais compósitos (por exemplo, poliésteres estirênicos, que podem, se desejável, conter fibras de vidro e/ou outras fibras e outros auxiliares) e outras composições em camadas espessas, para revestimento ou selagem de componentes eletrônicos e chips, ou como revestimentos de fibras óticas.

As composições de acordo com a invenção são ainda adequadas para a produção de equipamento, auxiliares ou implantes médicos.

Ainda as composições de acordo com a invenção são adequadas para a preparação de géis com propriedades termotrópicas, como por exemplo descritas na DE-A 19700064 e EP-A 678534.

Os novos sistemas fotoiniciadores podem adicionalmente ser empregados como iniciadores para polimerizações de emulsão, polimerizações de pérola ou polimerizações de suspensão, como iniciadores da polimerização para fixação de estados ordenados de monômeros e oligômeros líquidos-cristalinos, ou como iniciadores para a fixação de tinturas em materiais orgânicos.

Em materiais de revestimento, o uso é freqüentemente feito de misturas de um pré-polímero com monômeros poliinsaturados, que podem adicionalmente incluir um monômero monoinsaturado também. É o pré-

polímero aqui que dita principalmente as propriedades da película de revestimento, e pela variação o trabalhador habilitado é capaz de influenciar as propriedades da película curada. As funções monoméricas poliinsaturadas como um agente de reticulação que rendem a película insolúvel. As funções monoméricas monoinsaturadas como um diluente reativo, é que são usadas para reduzir a viscosidade sem a necessidade de se empregar um solvente.

Resinas de poliéster insaturadas são usualmente usadas em sistemas de dois componentes juntos com um monômero monoinsaturado, preferivelmente com estireno. Para fotorresistor, sistemas de componente único específicos são freqüentemente usados, por exemplo polimaleimidas, policalconas ou poliimidas, como descrito na DE-A 2308830.

Os novos sistemas fotoiniciadores e suas misturas podem também ser usados para a polimerização de revestimentos em pó curáveis por radiação. Os revestimentos em pó podem ser baseados em resinas sólidas e monômeros contendo ligações duplas reativas, por exemplo maleatos, éteres de vinila, acrilatos, acrilamidas e suas misturas. Um revestimento em pó curável por UV radicalmente livre pode ser formulado mediante a mistura de resinas de poliéster insaturadas com acrilamidas sólidas (por exemplo metilacrilamidoglicolato de metila) e um novo fotoiniciador de radical livre, tais formulações sendo como descrito, por exemplo, no jornal "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 por M. Wittig e Th. Gohmann. Os revestimentos em pó podem também conter aglutinantes, como são descritos, por exemplo, na DE-A 4228514 e na EP-A 636669. Revestimentos em pó curáveis por UV radicalmente livres podem também ser formulados pela mistura de resinas de poliéster insaturadas com acrilatos, metacrilatos e éteres vinílicos sólidos e com um novo fotoiniciador (ou mistura de fotoiniciadores). Os revestimentos em pó podem também compreender aglutinantes como são descritos, por exemplo, na DE-A 4228514 e na EP-A 636669. Os revestimentos em pó curáveis por UV podem adicionalmente compreender pigmentos brancos ou coloridos. Por exemplo, preferivelmente dióxido de rutilotitânio pode ser empregado em concentrações de até 50% em peso de modo a dar um revestimento em pó

curado de boa propriedade de ocultação. O procedimento normalmente compreende pulverizações eletrostáticas ou tribostáticas do pó no substrato, por exemplo metal ou madeira, fusão do pó por aquecimento, e, após uma película lisa ter sido formada, a cura por radiação do revestimento com luz ultravioleta e/ou visível, usando por exemplo lâmpadas de mercúrio de pressão média, lâmpadas de haleto de metal ou lâmpadas de xenônio. Uma vantagem particular dos revestimentos em pó curáveis por radiação sobre seus complementos curáveis por calor é que o tempo de fluxo após fundir as partículas do pó pode ser atrasado de modo a garantir a formação de um revestimento de alto brilho homogêneo. Ao contrário aos sistemas curáveis por calor, os revestimentos em pó curáveis por radiação podem ser formulados para fundir em temperaturas mais baixas sem o efeito indesejável de encurtar seu tempo de vida. Por esta razão, eles são também adequados como revestimentos para substratos sensíveis ao calor, por exemplo, madeira ou plásticos.

Além dos novos sistemas fotoiniciadores, as formulações de revestimento em pó podem também incluir absorvedores de UV. Exemplos apropriados são listados acima nas seções de 1 a 8.

As novas composições fotocuráveis são adequadas, por exemplo, como materiais de revestimento para substratos de todas as espécies, por exemplo, madeira, tecidos, papel, cerâmicas, vidro, plásticos tais como poliésteres, tereftalato de polietileno, poliolefinas ou acetato de celulose, especialmente na forma de películas, e também metais tais como Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg ou Co e GaAs, Si ou SiO₂ para que sejam destinadas para aplicar uma camada de proteção ou, por meio de exposição por imagem, para gerar uma imagem.

O revestimento dos substratos pode ser realizado mediante a aplicação ao substrato de uma composição, uma solução ou uma suspensão líquida. A escolha dos solventes e a concentração dependem principalmente do tipo de composição e da técnica de revestimento. O solvente deve ser inerte, isto é, não deve sofrer uma reação química com os componentes e deve ser capaz de ser removido mais uma vez, após o revestimento, no

decorrer da secagem. Exemplos de solventes adequados são cetonas, éteres e ésteres, tais como metil etil cetona, isobutil metil cetona, ciclopentanona, cicloexanona, N-metilpirrolidona, dioxano, tetraidrofurano, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 1-metóxi-2-propanol, 1,2-dimetoxietano, acetato de etila, acetato de n-butila e 3-etoxipropionato de etila.

A solução é aplicada uniformemente a um substrato por meio de técnicas de revestimento conhecidas, por exemplo, por revestimento de rotação, revestimento de imersão, revestimento de lâmina, revestimento de cortina, escovamento, pulverização, especialmente por pulverização eletrostática e revestimento de rolo inverso, e também por meio de deposição eletroforética. É também possível aplicar a camada fotossensível a um suporte flexível temporário e então revestir o substrato final, por exemplo um painel de circuito revestido de cobre, mediante a transferência da camada através da laminação.

A quantidade aplicada (espessura do revestimento) e a natureza do substrato (suporte da camada) são dependentes do campo desejado de aplicação. A faixa das espessuras de revestimento geralmente compreende valores de cerca de 0,1 μm para mais do que 100 μm .

As novas composições sensíveis à radiação ainda encontram aplicação como revestimento protetor negativo, tendo uma sensibilidade muito elevada à luz e sendo capaz de ser desenvolvido em um meio alcalino aquoso sem intumescimento. Elas são adequadas como fotorresistores para eletrônicos (revestimento protetor de eletrogalvanização, revestimento protetor de gravação, revestimento protetor de solda), a produção de placas de impressão, tais como placas de impressão offset ou placas de impressão de tela, para a produção de formas de impressão para imprimir relevo, imprimir planográficos, rotogravura ou de formas de impressão de tela, para a produção de cópias em relevo, por exemplo, para a produção de textos em braille, para a produção de estampas, para uso em moagem química ou como microrresistor na produção de circuitos integrados. Os suportes de camada possíveis, e as condições de processamento dos substratos de revestimento, são igualmente variados.

As composições de acordo com a invenção também encontram aplicação para a produção de materiais de uma ou mais camadas para a gravação de imagem ou reprodução de imagem (cópias, reprografia) que podem ser uni- ou policromáticas. Além disso, os materiais são adequados para sistemas de verificação da cor. Nesta tecnologia, formulações contendo microcápsulas podem ser aplicadas e para a produção de imagem a cura por radiação pode ser seguida por um tratamento térmico. Tais sistemas e tecnologias e suas aplicações são, por exemplos, apresentados na US 5376459.

Os substratos usados para gravações de informação fotográficas incluem, por exemplo, películas de poliéster, acetato de celulose ou papéis revestidos com polímeros; substratos para formas de impressão de offset são especialmente tratados com alumínio, substratos para a produção de circuitos impressos são laminados revestidos de cobre e substratos para a produção de circuitos integrados são wafers de silício. A espessura da camada para materiais fotográficos e formas de impressão offset é geralmente de 0,5 μm a 10 μm , enquanto para circuitos impressos é de 1,0 μm a cerca de 100 μm ,

Seguinte ao revestimento dos substratos, o solvente é removido, geralmente por secagem, para deixar um revestimento do fotorresistor no substrato.

O termo exposição "por imagem" inclui ambos, a exposição através de uma fotomáscara compreendendo um padrão predeterminado, por exemplo um diapositivo, bem como a exposição por meio de um feixe de laser ou luz, que por exemplo é movido sob controle de computador sobre a superfície do substrato revestido e deste modo produz uma imagem, e irradiação com feixes de elétron controlados por computador, é também possível usar máscaras feitas de cristais líquidos que podem ser endereçadas pixel por pixel para gerar imagens digitais, como é, por exemplo, descrito por A. Bertsch, J. Y. Jezequel, J. C. Andre em Journal of Photochemistry e Photobiology A: Chemistry 1997, 107, p. 275-281 e por K. - P. Nicolay in Offset Printing 1997, 6, p. 34-37.

Seguinte a exposição por imagem do material e antes do desenvolvimento, pode ser vantajoso realizar tratamento térmico por um tempo curto. Neste caso apenas as seções expostas são termicamente curadas. As temperaturas empregadas são geralmente de 50 a 150°C, preferivelmente de 80 a 130°C; o período do tratamento térmico é em geral entre 0,25 e 10 minutos.

A composição fotocurável pode adicionalmente ser usada em um processo para produzir placas de impressão ou fotorresistores como é descrito, por exemplo, na DE-A 4013358. Em um tal processo a composição é exposta por um tempo curto à luz visível com um comprimento de onda de pelo menos 400 nm, sem uma máscara, antes, simultaneamente ou seguinte à irradiação por imagem. Após a exposição e, se implementado, tratamento térmico, as áreas não expostas do revestimento fotossensível são removidas com um revelador de uma maneira conhecida por si.

Como anteriormente mencionado, as novas composições podem ser desenvolvidas por álcalis aquosos. Soluções reveladoras alcalinas aquosas particularmente adequadas são soluções aquosas de hidróxidos de tetraalquilamônio ou de silicatos de metal alcalino, fosfatos, hidróxidos e carbonatos. Quantidades menores de agentes umectantes e/ou solventes orgânicos podem também ser adicionadas, se desejável, a estas soluções. Exemplos de solventes orgânicos típicos, que podem ser adicionados aos líquidos reveladores em quantidades pequenas, são cicloexanona, 2-etoxietanol, tolueno, acetona e misturas de tais solventes. A fotocura é da maior importância para impressões, desde que o tempo de secagem da tinta seja um fator crítico para a taxa de produção de produtos gráficos, e deve ser na ordem de frações de segundos. As tintas curáveis por UV são particularmente importantes para a impressão de tela e tintas de offset.

Como anteriormente mencionado acima, as novas misturas são altamente adequadas também para produzir placas de impressão. Esta aplicação usa, por exemplo, misturas de poliamidas lineares solúveis ou borracha de estireno/butadieno e/ou estireno/isopreno, poliacrilatos ou metacrilatos de polimetila contendo grupos carboxila, álcoois polivinílicos ou acrí-

latos de uretano com monômeros fotopolimerizáveis, por exemplo acrilamidas e/ou metacrilamidas, ou acrilatos e/ou metacrilatos, e um fotoiniciador. As películas e placas destes sistemas (molhado ou seco) são expostas sobre o negativo (ou positivo) do original impresso, e as partes não curadas
5 são subseqüentemente desbotadas usando um solvente apropriado.

Outro campo onde a fotocura é empregada é no revestimento de metais, no caso, por exemplo, no revestimento de placas e tubos de metal, tampas de latas ou garrafas, e a fotocura de revestimentos poliméricos, por exemplo de revestimentos de pavimento ou parede com base em PVC.

10 Exemplos da fotocura de revestimentos de papel são os vernizes incolores de rótulos, buchas de gravação e capas de livro.

Também de interesse é o uso dos novos compostos e sistemas fotoiniciadores para cura de artigos moldados feitos de composições compósitas. O composto compósito consiste de um material da matriz auto-suportador, por exemplo um tecido de fibra de vidro, ou alternativamente,
15 por exemplo, fibras de plantas [cf. K. - P. Mieck, T. Reussmann in Kunststoffe 85 (1995), 366-370], que é impregnado com a formulação de fotocura. As partes moldadas compreendendo compostos compósitos, quando produzidas usando os novos compostos, alcançam um nível elevado de estabilidade e resistência mecânica. Os novos compostos podem também ser empregados como agentes de fotocura nas composições de moldagem, impregnação e revestimento como são descritos, por exemplo, na EP-A 7086. Exemplos de tais composições são resinas de revestir de gel, que são sujeitas a rigorosos requisitos quanto à atividade de cura e resistência ao amarelamento, e moldagens de fibra reforçada, por exemplo, painéis de difusão de
20 luz que são planares ou têm enrugação ao comprido ou transversal. Técnicas para produzir tais moldagens, tais como acúmulo manual, acúmulo por pulverização, fundição centrífuga ou enrolamento do filamento, são descritas, por exemplo, por P. H. Selden em "Glasfaserverstärkte Kunststoffe",
25 página 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967. Exemplos de artigos que podem ser produzidos por estas técnicas são botes, pranchas de fibra ou painéis de "chipboard" com um revestimento de lado duplo de

plásticos reforçados com fibra de vidro, tubos, recipientes, etc. Outros exemplos de composições de moldagem, impregnação e revestimento são revestimentos de gel de resina UP para moldagens contendo fibras de vidro (GRP), tais como folhas enrugadas e laminados de papel. Os laminados de papel podem ser baseados em resinas de uréia ou resinas de melamina. Antes da produção do laminado, o revestimento de gel é produzido em um suporte (por exemplo uma película). As novas composições fotocuráveis podem também ser usadas para resinas de fundição ou para embutir artigos, por exemplo, componentes eletrônicos, etc. A cura usualmente é realizada usando lâmpadas de mercúrio de média pressão como são convencionais na cura de UV. Entretanto, existe também interesse particular em lâmpadas menos intensa, por exemplo do tipo TL 40W/03 ou TL 40W/05. A intensidade destas lâmpadas corresponde aproximadamente àquela da luz solar. É também possível usar a luz solar direta para curar. Uma outra vantagem é que a composição compósita pode ser removida da fonte de luz em um estado plástico parcialmente curado e pode ser moldada, com a cura total acontecendo subsequente.

As composições e compostos de acordo com a invenção podem ser usados para a produção de holografias, guias de onda, chaves óticas em que a vantagem é tirada do desenvolvimento de uma diferença no índice de refração entre áreas irradiadas e não irradiadas.

O uso de composições fotocuráveis para técnicas de fazer imagem e para a produção ótica de ondas portadoras de informação é também importante. Em tais aplicações, como anteriormente descrito acima, a camada (molhada ou seca) aplicada ao suporte é irradiada por imagem, por exemplo, através de uma fotomáscara, com luz UV ou visível, e as áreas não expostas da camada são removidas por tratamento com um revelador. A aplicação da camada fotocurável ao metal pode também ser realizada por eletrodeposição. As áreas expostas são poliméricas através da reticulação e são portanto insolúveis e permanecem no suporte. A coloração apropriada produz imagens visíveis. Quando o suporte é uma camada metalizada, o metal pode, depois da exposição e desenvolvimento, ser gravado fora nas

áreas não expostas ou reforçado por eletrogalvanização. Deste modo é possível produzir circuitos eletrônicos e fotorresistores.

A fotosensibilidade das novas composições pode se estender em geral de cerca de 200 nm a 600 nm (região UV). Radiação adequada está presente, por exemplo, na luz do sol ou luz de fontes luminosas artificiais. Conseqüentemente, um grande número de tipos muito diferentes de fontes de luz são empregados. Tanto as fontes quanto as disposições do ponto ("tapetes de lâmpadas") são adequadas. Os exemplos são lâmpadas a arco de carvão, lâmpadas a arco de xenônio, lâmpadas de mercúrio de alta e baixa pressão, possivelmente com revelador de haleto de metal (lâmpadas de metal-halogênio), lâmpadas de vapor estimuladas por micro-onda, lâmpadas excímeras, tubos fluorescentes superactínicos, lâmpadas fluorescentes, lâmpadas incandescentes de argônio, lanternas eletrônicas, holofotes fotográficos, diodos de emissão de luz (LED), raios de luz de elétron e raios X. A distância entre a lâmpada e o substrato a ser exposto de acordo com a invenção pode variar dependendo da aplicação destinada e do tipo e saída da lâmpada, e pode ser, por exemplo, de 2 cm a 150 cm. As fontes de luz a laser, por exemplo, lasers excímeros, tais como lasers de criptônio F para expor em 248 nm são também adequadas. Os lasers na região visível podem também ser empregados. Por este método é possível produzir circuitos impressos na indústria de eletrônicos, placas de impressão offset litográficas ou placas de impressão em relevo, e também materiais de gravação de imagens fotográficas.

Também é fornecido pela invenção o uso das composições acima descritas para a preparação de materiais de revestimento pigmentados e não pigmentados, tintas de impressão, revestimentos em pó, placas de impressão, adesivos, composições dentais, guias de onda óticos, chaves óticas, sistemas de prova da cor, composições compósitas, revestimentos de cabo de fibra de vidro, estênceis de impressão de tela, materiais de resistência, a encapsulação de componentes elétricos e eletrônicos, a produção de materiais de gravação magnética, a produção de objetos tridimensionais por meio de estereolitografia, para reproduções fotográficas, e como materi-

al de gravação de imagens, especialmente para hologramas.

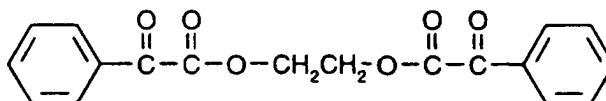
A invenção portanto também fornece um processo para a fotopolimerização de compostos monoméricos, oligoméricos ou poliméricos não-voláteis tendo pelo menos uma ligação dupla etilenicamente insaturada, que compreende irradiar uma composição como descrito acima com luz na
5 faixa de 200 a 600 nm.

Também de acordo com a invenção, é este o processo para preparar materiais pigmentados e não pigmentados, tintas de impressão, revestimentos em pó, placas de impressão, adesivos, composições dentais, guias de onda óticos, chaves óticas, sistemas de prova da cor, composições
10 compósitas, revestimentos de cabo de fibra de vidro, estênceis de impressão de tela, materiais de resistência, a encapsulação de componentes elétricos e eletrônicos, a produção de materiais de gravação magnética, a produção de objetos tridimensionais por meio de estereolitografia, para reproduções fotográficas, e para a produção de material de gravação de imagem,
15 especialmente para hologramas.

A invenção também fornece um substrato revestido que é revestido em pelo menos uma superfície com uma composição como acima descrita, e um processo para a preparação fotográfica de imagens em relevo em que um substrato revestido é submetido à exposição por imagem e
20 então as áreas não expostas são removidas com um solvente. A exposição por imagem pode acontecer através de uma máscara ou por meio de um feixe de laser. De interesse particular neste contexto é a exposição, como já mencionado acima, por meio de um feixe de laser.

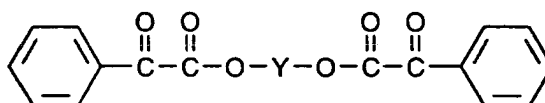
25 Os compostos da invenção são compostos de volatilidade baixa com apenas um leve odor inerente, que são fáceis de se incorporar nas formulações polimerizáveis.

Os exemplos que seguem ilustram a invenção. Como no resto da descrição e nas reivindicações, as partes e porcentagens são em peso, a
30 não ser que de outra maneira estabelecida.

EXEMPLO 1


- Sob uma corrente de nitrogênio, 188,90 g de fenilgloxilato de metila são aquecidos com agitação a 120°C com 36 g de etileno glicol e 10 g de óxido de dibutilestanho. O metanol formado é removido por destilação. Após o final da reação, a mistura de reação é deixada esfriar a 20°C e é separada por meio de cromatografia flash, dando 81,40 g do composto título tendo um ponto de fusão de 91 - 92°C.

	Análise elementar:	C[%]	H[%]
10	calc.:	66,26	4,32
	achado:	66,23	4,47

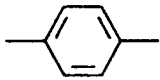
EXEMPLOS DE 2 A 9

- Os compostos dos Exemplos de 2 a 9 são preparados por um método similar àquele descrito no Exemplo 1 usando, em vez de etileno glicol, o diol particular correspondente (HO-Y-OH) como o composto de partida. Os compostos e seus dados físicos são apresentados na Tabela 1.

TABELA 1

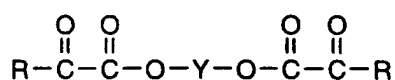
Exem- plo	Y	Ponto de fu- são [°C]	Análise elementar calculada e achada		
			C [%]	H [%]	S [%]
2	-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ -	líquido	64,86	4,90	-
			64,90	4,91	
3	-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ - O-CH ₂ CH ₂ -	líquido	62,87	5,71	-
			63,07	5,77	
4	-CH ₂ -  -CH ₂ -	90-91	71,64	4,51	-
			71,15	4,63	

continuação

5		154-155	70,20 69,91	3,77 3,80	-
6	-(CH ₂) ₆ -	57	69,10 69,05	5,80 5,83	-
7	-CH(CH ₃)CH ₂ -	<20	67,06 67,61	4,74 4,76	-
8	-CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ -	<20	68,47 69,37	5,47 5,53	-
9	-CH ₂ CH ₂ -S-CH ₂ CH ₂ -	líquido	62,17 61,90	4,70 4,70	8,30 8,29

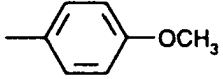
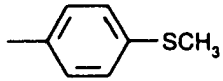
EXEMPLOS DE 10 A 12

5

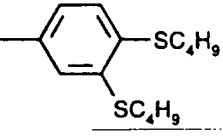


- Os compostos dos Exemplos de 10 a 12 são preparados por um método similar àquele descrito no Exemplo 1 usando, em vez do etileno glicol, o diol particular correspondente (HO-Y-OH) como o composto de partida e, em vez do fenilgloxalato de metila, o respectivo composto substituído apropriadamente na estrutura aromática. As estruturas dos compostos e seus dados físicos são reproduzidos na Tabela 2.

TABELA 2

Exem- plo	R	Y	Análise elementar calculada e encontrada		
			C [%]	H [%]	S [%]
10	-CH ₂ CH ₂ -		62,17 61,78	4,71 4,74	-
11	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		57,12 56,64	4,80 4,86	13,86 13,37

continuação

12	$-(\text{CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2\text{-}$		59,75	6,99	17,72
			59,86	7,15	17,64

EXEMPLO 13 - Cura de um revestimento claro de acrilato de epóxi.

5 Um revestimento claro de acrilato de epóxi é preparado a partir de

89 partes de Ebecryl[®] 604 (resina de acrilato de epóxi, UCB, Bélgica)

10 10 partes de Sartomer[®] SR 344 (diacrilato de polietileno glicol-400)

1 parte de Ebecryl[®] 350 (diacrilato de silicone, UCB, Bélgica)

O fotoiniciador particular a ser testado é dissolvido na formulação em uma concentração indicada na Tabela 3. Usando uma lâmina de doutor acanalada de 6 μm , a formulação fotocurável é aplicada nas folhas de papelão e é exposta à luz em uma esteira transportadora que é passada debaixo de duas lâmpadas de mercúrio de pressão média de 80 W/cm (dispositivo AETEK, Plainfield, Illinois). O teste verifica a velocidade da esteira mais elevada possível em que uma superfície curada rapidamente limpa é formada. Quanto mais alta a velocidade desta esteira tanto mais reativo é o fotoiniciador testado. Em uma segunda série de teste, a formulação é aplicada a painéis de "chipboard" de colorido claro usando uma lâmina de doutor acanalada de 100 μm e é curada em uma velocidade de esteira de 10 m/min (a exposição acontece com duas lâmpadas de mercúrio de pressão média de 80 W/cm; dispositivo AETEK, Plainfield, Illinois). A resistência do pêndulo König (DIN 53157) do revestimento curado é medida. Quanto mais elevado o valor da resistência do pêndulo tanto mais eficaz é o fotoiniciador usado. Os resultados são listados na Tabela 3.

TABELA 3

Fotoiniciador do exemplo	Concentração [%]	Rapidez de limpeza [m/min]	Resistência do pêndulo [s]
1	2	40	167
1	3	50	171
2	2	35	168
2	3	50	165

EXEMPLO 14 - Cura de um revestimento claro de acrilato de uretano.

A seguinte formulação é preparada:

- 5 72,6% de oligômero AJ 18 (acrilato de poliuretano da SNPE, França)

17,1% de N-vinilpirrolidona

10,3% de diacrilato de butanodiol

- Os fotoiniciadores a serem testados são incorporados na mistura acima descrita em uma concentração de 2%. Usando uma lâmina de dourador acanalada de 200 μ m, os revestimentos são aplicados ao PVC flexível de colorido claro (revestimento de pavimento) e são expostos à luz em uma esteira transportadora que é passada debaixo de duas lâmpadas de mercúrio de pressão média de 80 W/cm (dispositivo AETEK, Plainfield, Illinois).
- 15 O teste verifica a velocidade da esteira mais elevada possível em que uma superfície curada rapidamente limpa é formada. Quanto mais alta a velocidade desta esteira tanto mais reativo é o fotoiniciador testado. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

TABELA 4

Fotoiniciador do exemplo	Rapidez de limpeza [m/min]
1	20
2	20

EXEMPLO 15 - Cura de uma formulação aquosa.

Os fotoiniciadores a serem testados são incorporados em temperatura ambiente em uma concentração de 1% (com base na formulação com componente de água) em Laromer® PE55W (emulsão aquosa de acrilato de poliéster, BASF, Alemanha). Usando uma lâmina de doutor acanalada de 15 μm , a formulação é aplicada nas folhas de papelão e é seca em cerca de 150°C por 5 minutos usando um ventilador de ar quente. A cura acontece mediante a exposição sob duas lâmpadas de mercúrio de pressão média de 80 W/cm por passar a amostra, em uma esteira transportadora, sob as lâmpadas (dispositivo AETEK, Plainfield, Illinois). O teste verifica a velocidade da esteira mais elevada possível em que uma superfície curada rapidamente limpa é formada. Quanto mais alta a velocidade desta esteira tanto mais reativo é o fotoiniciador testado. Em uma segunda série de teste, as formulações são aplicadas a painéis de "chipboard" de colorido claro usando uma lâmina de doutor acanalada de 100 μm , os revestimentos resultantes são secos em um forno convencional a 80°C por 3 minutos e expostos à luz como acima descrito em uma velocidade de esteira de 3 m/min. Subseqüentemente, a resistência do pêndulo König (DIN 53157) é medida. Quanto mais elevado o valor da resistência do pêndulo tanto mais eficaz é o fotoiniciador usado. Os resultados são dados na Tabela 5.

TABELA 5

Fotoiniciador do exemplo	Rapidez de limpeza [m/min]	Resistência do pêndulo [s]
1	10	144
2	10	144

EXEMPLO 16 - Cura de uma tinta de acrilato de poliéster branca.

Uma mistura sólida é preparada de 75 partes em peso do fotoiniciador do Exemplo 1 e 25 partes em peso de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina. 3% desta mistura fotoiniciadora são incorporados em uma formulação de tinta branca compreendendo os seguintes componentes

67,5 partes de Ebecryl® 830 (resina de acrilato de poliéster, UCB, Bélgica)

5,0 partes de diacrilato de hexanodiol

2,5 partes de triacrilato de trimetilolpropano

5 25,0 partes de dióxido de titânio, tipo rutilo (RTC-2 da Tióxido, França)

Uma lâmina de doutor acanalada de 100 µm é usada para aplicar um revestimento da formulação fotocurável a um painel de "chipboard", e este revestimento é exposto com uma lâmpada de mercúrio de pressão média de 80 W/cm (Canrad-Hanovia, USA) em uma velocidade de esteira de 3m/min. Um revestimento rapidamente limpo e completamente curado de tinta é obtido cuja resistência do pêndulo König (DIN 53157) é de 120 s.

EXEMPLO 17 - Cura de um revestimento claro de acrilato de epóxi.

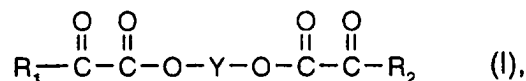
15 O fotoiniciador do Exemplo 10 é incorporado em uma concentração de 2% em uma formulação descrita no Exemplo 13 e é testado como descrito no Exemplo 13. A formulação é rapidamente limpa em uma velocidade de esteira de 50 m/min e a resistência do pêndulo é 192 s.

EXEMPLO 18 - Cura de um sistema aquoso

20 Os fotoiniciadores dos Exemplos 10 e 11 são incorporados em uma concentração de 2% em peso com base na resina concentrada da formulação em uma emulsão aquosa de acrilato de poliéster a 50% (Laromer® PE 55W da BASF). Usando uma lâmina de doutor espiral de 15 µm, os revestimentos são aplicados nas folhas de papelão, são secos em 150°C por 5 minutos usando um ventilador de ar quente e então são expostos com duas lâmpadas de mercúrio de pressão média de 80 W/cm em um processador AETEK (Plainfield, Illinois) em uma velocidade da esteira de 10 m/min. As películas lustrosas de revestimento cuidadosamente curadas são obtidas com ambos dos iniciadores usados.

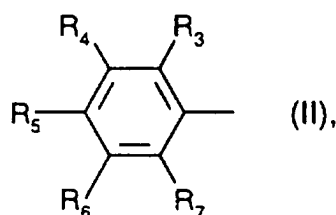
REIVINDICAÇÕES

1. Composto, caracterizado pelo fato de que apresenta a fórmula I:



na qual:

5 R_1 e R_2 são um grupo da fórmula II:



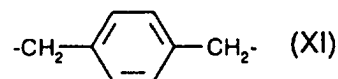
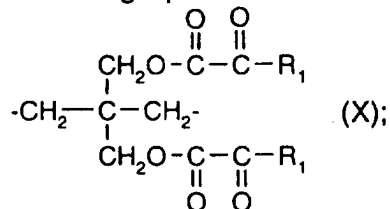
R_4 e R_5 independentemente um do outro são hidrogênio, OR_8 ou SR_9 ;

R_3 , R_6 e R_7 são hidrogênio;

R_8 , e R_9 são alquila C_1 - C_4 ;

Y é fenileno, C_4 - C_8 alquilenos, C_2 - C_{12} alquilenos lineares ou ramificados

10 dos ou um grupo da fórmula XI :



ou é C_4 - C_6 alquilenos interrompidos uma ou duas vezes por -O- ou -S-.

2. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que R_1 e R_2 são radicais da fórmula II,

R_4 e R_5 independentemente um do outro são hidrogênio, OR_8 ou SR_9 ;

15 R_3 , R_6 e R_7 são hidrogênio;

R_8 e R_9 são alquila C_1 - C_4 ;

Y é fenileno, C_4 - C_8 alquilenos, C_2 - C_{12} alquilenos lineares ou ramificados ou um grupo da fórmula XI ou é ou é C_4 - C_6 alquilenos interrompidos uma ou duas vezes por -O- ou -S-.

20 3. Composição fotopolimerizável, caracterizada pelo fato de que compreende:

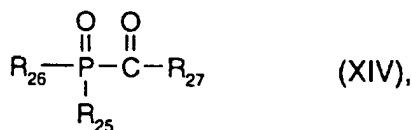
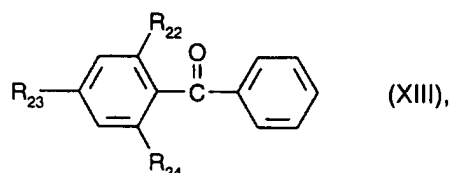
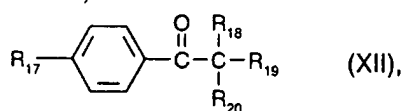
(a) pelo menos uma composição fotopolimerizável etilicamente insaturada,

(b) como fotoiniciador, pelo menos um composto da fórmula I como definido na reivindicação 1.

4. Composição de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que compreende além do componente (b) outros fotoiniciadores

5 (c) e/ou aditivos (d).

5. Composição de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que os fotoiniciadores adicionais (c) são compostos da fórmula XII, XIII, XIV ou suas misturas,

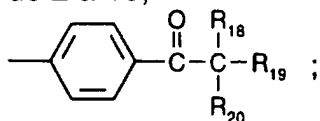


na qual:

10 R_{17} é hidrogênio, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OR}_{21}$, morfolino, SCH_3 , um grupo



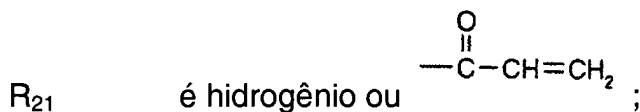
n tem um valor de 2 a 10;



G é um radical

R_{18} é hidroxila, alcóxi C_1-C_{16} , morfolino ou dimetilamino;

15 R_{19} e R_{20} independentemente um do outro são alquila C_1-C_4 , fenila, benzila, alcóxi C_1-C_{16} ou R_{19} e R_{20} , em conjunto com o átomo de carbono ao qual eles são ligados, formam um anel cicloexila;



R_{22} , R_{23} e R_{24} são hidrogênio;

20 R_{25} é alquila C_1-C_{12} , fenil não substituído ou fenil substituído por alquila C_1-C_{12} e/ou alcóxi

e R_{26} é $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—}R_{27}$;

R_{27} é fenila, o qual é substituído por alquila C_1 - C_4 e/ou alcóxi C_1 - C_4 ,

6. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 5, caracterizada pelo fato de que contém de 0,05 a 15% em peso do componente fotoiniciador (b) e/ou de 0,05 a 15% em peso dos componentes fotoiniciadores (b) + (c).

7. Uso de uma composição, como definida em qualquer uma das reivindicações 3 a 5, caracterizado pelo fato de que é para a preparação de materiais de revestimento pigmentados e não pigmentados, tintas de impressão, revestimentos em pó, placas de impressão, adesivos, composições dentais, guias de onda óticos, chaves óticas, sistemas de prova da cor, composições compósitas, revestimentos de cabo de fibra de vidro, estênceis de impressão de tela, materiais de resistência, a encapsulação de componentes elétricos e eletrônicos, a produção de materiais de gravação magnética, a produção de objetos tridimensionais por meio de estereolitografia, para reproduções fotográficas, e como material de gravação de imagens, especialmente para hologramas.

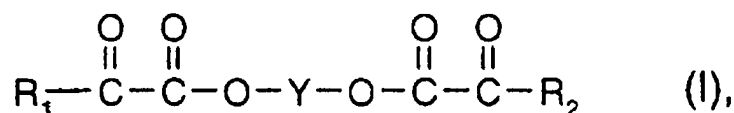
8. Processo para a fotopolimerização de compostos monoméricos, oligoméricos ou poliméricos não-voláteis tendo pelo menos uma ligação dupla etilenicamente insaturada, caracterizado pelo fato de que compreende irradiar uma composição como definida em qualquer uma das reivindicações 3 a 5 com luz na faixa de 200 a 600 nm.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que é para a preparação de materiais de revestimento pigmentados e não pigmentados, tintas de impressão, revestimentos em pó, placas de impressão, adesivos, composições dentais, guias de onda óticos, chaves óticas, sistemas de prova da cor, composições compósitas, revestimentos de cabo de fibra de vidro, estênceis de impressão de tela, materiais de resistência, a encapsulação de componentes elétricos e eletrônicos, a produção de materiais de gravação magnética, a produção de objetos tridimensionais por meio de estereolitografia, para reproduções fotográficas, e para a produção de material de gravação de imagens, especialmente para hologramas.

RESUMO

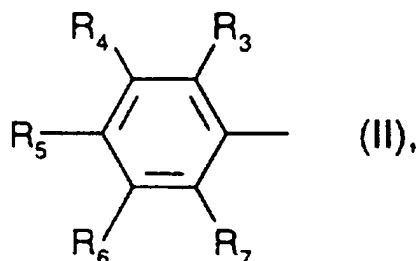
Patente de Invenção: "ÉSTERES FENILGLIOXÁLICOS NÃO-VOLÁTEIS, COMPOSIÇÕES FOTOPOLIMERIZÁVEIS, USO DAS MESMAS E PROCESSO PARA FOTOPOLIMERIZAÇÃO".

5 Compostos da fórmula I



em que

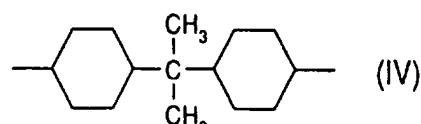
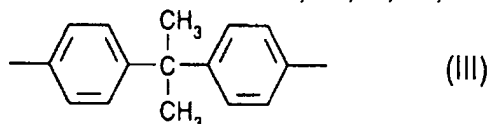
R_1 e R_2 independentemente um do outro são, por exemplo, um grupo da fórmula II



10

R_3 , R_4 , R_5 , R_6 e R_7 independentemente um do outro são, por exemplo, hidrogênio, alquila C_1 - C_{12} , OR_8 , SR_9 , $NR_{10}R_{11}$, halogênio ou fenila; R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} independentemente um do outro são, por exemplo, hidrogênio ou alquila C_1 - C_{12} ; R_{12} é, por exemplo, alquila C_1 - C_8 ; R_{13} é, por exemplo, alquila C_1 - C_{12} ; R_{14} é, por exemplo, hidrogênio; Y é alquileno C_1 - C_{12} , alquenileno C_4 - C_8 , alquinileno C_4 - C_8 ou cicloexileno, ou é fenileno ou alquileno C_4 - C_{40} interrompido uma ou mais vezes por $-O-$, $-S-$ ou $-NR_{15}-$, ou Y é um grupo da fórmula III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X ou XI

15



20

