



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL



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

## CARTA PATENTE N.º PI 0415828-8

*Patente de Invenção*

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0415828-8

(22) Data do Depósito : 14/10/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 06/05/2005

(51) Classificação Internacional : C07C 49/84; C07C 45/46; C07C 45/64; C07C 45/81; C08F 2/50

(30) Prioridade Unionista : 27/10/2003 IT VA2003A000040

(54) Título : PROCEDIMENTO PARA PREPARAÇÃO DE 2-HIDRÓXI-1-{4-[4-(2-HIDRÓXI-2-METIL-PROPIONIL)-FENÓXI]-FENIL}-2-METIL-PROPAN-1-ONA, FOTOINICIADOR SÓLIDO BRANCO, MÉTODO PARA PREPARAÇÃO DE SISTEMA FOTOPOLIMERIZÁVEL, E, MÉTODO PARA REVESTIMENTO DE SUPERFÍCIES DE MADEIRA, DE PAPEL, PAPELÃO, PLÁSTICOS OU METAIS

(73) Titular : Lamberti SpA, Sociedade Italiana. Endereço: Via Piave 18, 21041 Albizzate (VA), Itália (IT).

(72) Inventor : GABRIELE NORCINI, Pesquisador(a) Senior. Endereço: Via Brusich 923, I-21020 Comabbio, Itália.; STEFANO ROMAGNANO, Pesquisador(a) Senior. Endereço: Via Volta 4, I-21013 Gallarate, Itália.; MARCO VISCONTI, Gerente de Pesquisa. Endereço: Via Bicocca, 82, I-21100 Varese, Itália. Cidadania: Italiana.; GIUSEPPE LI BASSI, Diretor(a) de Desenvolvimento. Endereço: Via Stretti 4, 21026 Gavirate (VA), Itália. Cidadania: Italiana.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 14/10/2004, observadas as condições legais.

Expedida em : 5 de Agosto de 2014.

Assinado digitalmente por  
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira  
Diretor de Patentes



“PROCEDIMENTO PARA PREPARAÇÃO DE 2-HIDRÓXI-1-{4-[4-(2-HIDRÓXI-2-METIL-PROPIONIL)-FENÓXI]-FENIL}-2-METIL-PROPAN-1-ONA, FOTOINICIADOR SÓLIDO BRANCO, MÉTODO PARA PREPARAÇÃO DE SISTEMA FOTOPOLIMERIZÁVEL, E, MÉTODO  
5 PARA REVESTIMENTO DE SUPERFÍCIES DE MADEIRA, DE PAPEL, PAPELÃO, PLÁSTICOS OU METAIS”

### **Campo técnico**

Esta invenção está relacionada a um fotoiniciador sólido, branco, na forma de pó e consistindo de 2-hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]fenil}-2-metil-propan-1-ona (COMPOSTO 1) e ao  
10 procedimento para sua preparação.

O COMPOSTO 1 obtido através do procedimento da invenção é particularmente reativo como um fotoiniciador em sistemas fotopolimerizáveis, sendo ele fácil e completamente solúvel em tais sistemas e nas quantidades úteis para a fotopolimerização.  
15

### **Técnica Anterior**

Os sistemas polimerizáveis conhecidos contêm um fotoiniciador que possui na molécula um grupo funcional que, por meio de excitação eletromagnética, em geral radiação UV, produz radicais capazes de polimerizar o sistema.  
20

Na EP 3002 A numerosas alfa-hidroacetonas se acham descritas, juntamente com seus usos como fotoiniciadores; em particular no Exemplo 5, o uso como fotoiniciador da 2-hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]fenil}-2-metil-propan-1-ona (composto No. 21), obtido na  
25 forma de cera e com um ponto de ebulição de 220°C a 6,66 x 10<sup>-3</sup> kPa, se acha descrito.

### **Divulgação da Invenção**

Verificou-se agora que o composto 2-hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]fenil}-2-metil-propan-1-ona obtido como

um sólido branco, na forma de pó, é de fácil manuseio e completamente solúvel nas quantidades úteis para a fotopolimerização nos sistemas fotopolimerizáveis que contêm o mesmo como fotoiniciador.

É portanto um objeto fundamental da presente invenção, o fotoiniciador sólido branco, na forma de pó, que consiste de 2-hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]fenil}-2-metil-propan-1-ona (COMPOSTO 1) e que possui um ponto de fusão entre 96° e 99°C, produto esse não descrito anteriormente na literatura.

O produto da invenção é de particular interesse quando usado como fotoiniciador em formulações tanto do tipo transparente como pigmentadas, uma vez que ele permite obter muito boas taxas de fotoreticulação, notavelmente mais elevadas que aquelas dos produtos análogos normalmente utilizados e disponíveis comercialmente; além disso, ele proporciona uma boa estabilidade de cor aos sistemas fotopolimerizados transparentes.

Essas características tornam o produto da invenção particularmente inovador e desejável para uso industrial, por causa da alta velocidade de linha que ele permite praticar.

É um outro objeto da presente invenção o procedimento para a preparação do composto 2-hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]fenil}-2-metil-propan-1-ona como um sólido branco, na forma de pó (COMPOSTO 1), incluindo as seguintes etapas:

a) reação Friedel Crafts de difeniléter com um agente acilante selecionado entre brometo de alfa-bromoisobutirila e cloreto de alfa-cloroisobutirila, catalisada por ácidos Lewis;

b) reação do 2-bromo-1-{4-[4-(2-bromo-2-metil-propionil)-fenóxi]fenil}-2-metil-propan-1-ona (ou 2-cloro-1-{4-[4-(2-cloro-2-metil-propionil)-fenóxi]fenil}-2-metil-propan-1-ona obtido na etapa a) com bases hidratadas, a uma temperatura compreendida entre 10°C e 50°C, sendo de

preferência entre 15°C e 40°C, para produzir 2-hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]fenil}-2-metil-propan-1-ona dissolvido em um solvente;

c) cristalização do produto assim obtido.

5 A reação Friedel Crafts da etapa a) é realizada preparando uma solução de agente de acilação e difeniléter, em uma relação molar compreendida entre 2,0 e 2,2, em diclorometano ou outro solvente, tal como, na forma de exemplo, clorobenzeno, e adicionando em seguida o ácido Lewis, de preferência  $AlCl_3$ , em porções, à solução, sendo mantida a temperatura  
10 entre -20°C e 20°C, e de preferência entre -5°C e 5°C.

A reação de Friedel Crafts da etapa a) inclui normalmente uma fase final de resfriamento brusco, onde a mistura da reação é vertida em uma solução ácida diluída em água, uma separação das fases e lavagens da fase orgânica (na qual o produto da reação se acha dissolvido) com água ou  
15 salmoura; essa fase orgânica pode ser usada como tal na etapa b), ou após a evaporação do solvente.

A mistura da reação da etapa b) pode ser, indiferentemente, monofásica ou bifásica de acordo com o solvente usado; sempre que a mistura da reação for bifásica, é preferível adicionar um catalisador de transferência  
20 de fase, tal como o cloreto de benziltriethylamônio (BTEAC).

Nas formas de realização preferidas da invenção, o solvente da etapa a) é evaporado antes de prosseguir com a etapa b), sendo o produto da reação da etapa a) dissolvido em um álcool alifático miscível com água, em particular em isopropanol.

25 A base hidratada usada comumente na etapa b) é selecionada entre NaOH, KOH ou  $Ba(OH)_2$ , em solução aquosa a 20-50 % p/p; a base hidratada sendo de preferência NaOH.

De acordo com um aspecto fundamental do procedimento de acordo com a presente invenção, o COMPOSTO 1 é obtido diretamente por

cristalização da mistura da reação.

A cristalização ocorre no solvente no qual o 2-hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]fenil}-2-metil-propan-1-ona é dissolvido após a etapa b), através da destilação parcial do solvente e resfriamento, ou  
5 ainda através da evaporação parcial do solvente e diluição com solventes lipofílicos, tais como éter de petróleo ou hexano.

O COMPOSTO 1 pode ser obtido também por precipitação, filtração e secagem, pela adição, ao resíduo obtido após a evaporação do solvente, no final da etapa b) de um ou mais solventes selecionados entre: etil  
10 acetato e tolueno, ambos como tal ou em mistura com éter de petróleo, isopropanol, n-propanol, etil álcool ou misturas dos mesmos, opcionalmente em mistura com água, n-butil álcool, isobutil álcool ou t-butil álcool.

Nas formas de realização preferidas da invenção, quando a reação da etapa b) é conduzida em um álcool miscível com água, tal como o  
15 isopropanol, o 2-hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]fenil}-2-metil-propan-1-ona é obtido como um sólido branco, na forma de pó, com um ponto de fusão entre 96 e 99°C (COMPOSTO 1) por meio das seguintes fases: adição de 0,5 a 2,0 partes em peso de água para cada parte em peso de isopropanol no final da etapa de b) de reação; resfriar a uma temperatura entre  
20 0°C e 10°C; recolher por filtração o precipitado assim obtido; secar a uma temperatura compreendida entre 20°C e 60°C.

O COMPOSTO 1 de acordo com a invenção é um fotoiniciador sólido branco, na forma de pó, possuindo um ponto de fusão entre 96°C e 99°C, e que é facilmente solúvel nos sistemas fotopolimerizáveis  
25 nas quantidades usadas normalmente para fotopolimerização, e consiste principalmente do para-isômero 2-hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]fenil}-2-metil-propan-1-ona; a 300 MHz <sup>1</sup>H-RMN não indica a presença de outros isômeros.

Neste contexto, com a expressão “sistema fotopolimerizável”

ou “formulação fotopolimerizável”, queremos significar uma mistura de monômeros e/ou oligômeros reativos, pelo menos um fotoiniciador, cargas, dispersantes e outros aditivos de uso geral.

O termo “fotopolimerização” possui um significado amplo e compreende, por exemplo, a polimerização adicional ou a reticulação de material polimérico, como por exemplo, pré-polímeros, a homopolimerização e a copolimerização de monômeros simples e as combinações desses tipos de reação.

Os monômeros úteis para sistemas fotopolimerizáveis incluem, por exemplo: acrilonitrila, acrilamida e derivados da mesma, vinil éteres, N-vinilpirrolidona, mono e polifuncionais alil éteres tal como trimetilolpropanodialil éter, estireno e alfa-metilestireno, ésteres de ácido acrílico e ácido metacrílico com álcoois alifáticos, com glicóis, com compostos poli-hidroxilados tais como pentaeritritol e trimetilolpropano ou com aminoálcoois, ésteres de vinil álcool com ácidos alifáticos ou acrílico, derivados de ácido fumárico e maleico.

Os oligômeros úteis para sistemas fotopolimerizáveis são, por exemplo: poliésteres, poliacrilatos, poliuretanos, resinas de epóxi, poliéteres com funcionalidade acrílica, maleica ou fumárica.

O COMPOSTO 1 da invenção atua como fotoiniciador e pode ser usado sozinho ou em combinação com outros fotoiniciadores, tais como, por exemplo, benzofenona e seus derivados (tais como metilbenzofenona e trimetilbenzofenona), acetofenona e seus derivados, como por exemplo, alfa-hidroxiacetofenonas, alfa-aminoacetofenonas, di-alcoxiacetofenonas (tais como oligo-[2-hidróxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)fenil]-propanona], 2-hidróxi-2-metil-1-fenil-propanona, alfa-hidroxiciclohexil fenil cetona, 2-hidróxi-1-[4-(2-hidroxietóxi)-fenil]-2-metil-propan-1-ona, 2-dimetilamino-2-(4-metilbenzil)-1-(4-morfolin-4-ilfenil)buitan-1-ona, 2-benzil-2-dimetilamino-1-(3,4-dimetoxifenil)-butan-1-ona, 2-benzil-2-dimetilamino-1-

(4-morfolin-4-il-fenil)-butan-1-ona, 2-metil-1-(4-metilsulfanil-fenil)-2-morfolin-4-il-propan-1-ona, 1-[2,3-diidro-1-[4-(2-hidróxi-2-metil-1-oxopropil)fenil]-1,3,3-trimetil-1H-inden-5-il]-2-hidróxi-2-metil-1-propanona, 1-[2,3-diidro-3-[4-(2-hidróxi-2-metil-1-oxopropil)fenil]-1,1,3-trimetil-1H-inden-5-il]-2-hidróxi-2-metil-1-propanona, 4,3'-bis(alfa, alfa-hidróxi-isobutil)-difenilmetano, 4,4'-bis(alfa,alfa-hidróxi-isobutil)-difenilmetano, cetosulfonas (tal como 1-[4-(4-benzoil-fenilsulfanil)-fenil]-2-metil-2-(tolueno-4-sulfonil)propan-1-ona), benzoin éteres, benzil cetais (tal como benzil dimetil cetal), fenilglioxolato e seus derivados (tais como ácido fenilglioxílico metil éster, etil éster de 2-(2-oxo-2-fenil-acetóxi-etoxietil) oxifenilacético ácido), monoacilfosfina óxidos, tais como (2,4,6-trimetilbenzoil)-difenil-fosfina óxido ou o etil éster de fenil-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfínico ácido, bisacilfosfina óxidos (tais como bis-(2,6-dimetoxibenzoil)-(2,4,4-trimetil-pent-1-il)fosfina óxido, bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenil-fosfina óxido, bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-(2,4-dipentoxifenil)fosfina óxido), trisacilfosfina óxidos, halogenometiltriazina, derivados de ferroceno ou titanocenos, fotoiniciadores contendo os sais borato ou grupo O-aciloxímico, sulfônio, fosfônio ou iodônio aromático.

A utilização do COMPOSTO 1 da invenção com aminas terciárias (tais como trietilamina, N-metildietanolamina, ésteres de ácido p-dimetilamino benzóico), que aumentam a velocidade de reticulação, pela redução do efeito inibidor do oxigênio, é particularmente vantajosa.

Além do COMPOSTO 1 da invenção, muitos componentes podem ser incluídos nos sistemas fotopolimerizáveis, como por exemplo, estabilizantes térmicos, corantes ou pigmentos, sensibilizantes, estabilizantes de fotooxidação como aminas estericamente impedidas, antioxidantes, inibidores de oxigênio, geradores de radicais térmicos tais como peróxidos orgânicos e inorgânicos, perésteres, hidroperóxidos, benzopinacóis, azoderivados tal como azaisobutironitrila, compostos metálicos tais como sais

de cobalto(II), manganês, anti-espumantes, cargas, fibras de vidro ou carbono, agentes tixotrópicos.

Outros componentes que podem ser incluídos são polímeros não-fotopolimerizáveis presentes como substâncias inativas, como por exemplo, nitrocelulose, ésteres poliacrílicos, poliolefinas, etc., ou polímeros que são reticuláveis com outros sistemas (como por exemplo, peróxidos, oxigênio atmosférico, catalisadores ácidos ou de ativação térmica) tais como resinas de poliisocianatos, uréia, melamina ou de epóxido.

O COMPOSTO 1 da invenção é usado geralmente nos sistemas fotopolimerizáveis em uma quantidade de 0,01 a 20 % em peso, sendo de preferência de 0,5 a 5 % em peso, do peso total do sistema fotopolimerizável, sendo ele altamente compatível com o sistema e conferindo ao mesmo tempo, a ele, uma reatividade fotoquímica aumentada.

É um outro objeto da presente invenção, um método para a preparação de um sistema polimerizável, através da solubilização do fotoiniciador sólido branco, na forma de pó, com um ponto de fusão entre 96° e 99°C, consistindo de 2-hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona (COMPOSTO 1), em uma quantidade de 0,01 a 20 % em peso, sendo de preferência de 0,5 a 5 % em peso, em um ou mais monômeros e/ou oligômeros etilenicamente insaturados reativos, a uma temperatura entre 20 e 60°C.

Os exemplos de fontes de luz, úteis para a fotopolimerização dos sistemas fotopolimerizáveis preparados de acordo com a invenção, são lâmpadas de vapor de mercúrio ou superactínicas ou excímeras, com bandas de emissão na região visível para UV.

Entre as possíveis é úteis fontes de luz, a luz solar e outras fontes artificiais que emitem radiação eletromagnética com um comprimento de onda de 180 nm até a região do IV estão também incluídas.

O COMPOSTO 1 de acordo com a invenção atua como um

eficiente fotoiniciador tanto em sistemas transparentes como, de forma surpreendente, em sistemas pigmentados, sendo por exemplo, útil para preparação de tintas de impressão foto-reticuláveis e formulações fotopolimerizáveis para revestimento de madeira, papel, plásticos, metais, em sistemas de revestimento de sobreimpressão, em tintas de impressão, em vernizes, em revestimentos com pó, em eletrônicos, como por exemplo, para produção de circuitos impressos, em microeletrônica e, em geral, em todas aquelas aplicações nas quais seja útil a formação de radicais através de radiação eletromagnética.

10 É portanto um outro objeto da invenção, um método para revestimento de superfícies de madeira, de papel, papelão, plásticos ou metal, através da aplicação de um sistema foto-reticulável preparado pela dissolução do fotoiniciador sólido branco, na forma de pó, e possuindo um ponto de fusão entre 96° e 99°C, e consistindo de 2-hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona (COMPOSTO 1), em um ou mais monômeros e/ou oligômeros etilenicamente insaturados, reativos, e uma subsequente fotopolimerização com uma fonte de luz com bandas de emissão na faixa visível para UV.

#### Exemplo 1

20 Preparação do COMPOSTO 1

I. Síntese do 2-bromo-1-{4-[4-(2-bromo-2-metil-propionil)-fenóxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona

A uma solução de 5 g (29,37 mmoles) de difeniléter e 15,23 g (64,61 mmoles) de alfa-bromoisobutirilbrometo (pureza 97,5 % em peso) em 25 50 ml de diclorometano em cerca de 30' 8,61 g (64,61 mmoles) de tricloreto de alumínio foram adicionados, mantendo a temperatura entre 0° e 5°C. Após 1,5 hora a mistura de reação foi vertida em uma mistura de 200 ml de água e gelo e 4 ml de HCl a 37 %. A fase orgânica foi separada e lavada com salmoura, seca em sulfato de sódio, e filtrada. Uma amostra obtida após a

evaporação do solvente foi analisada.

RMN(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 8,25 (d, 4H); 7,1 (d, 4H); 2,07 (s, 12H).

II. Síntese de 2-hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona.

5 À solução de 13,75 g (29,37 mmol) de 2-bromo-1-{4-[4-(2-bromo-2-metil-propionil)-fenóxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona, 8,46 g (105,73 mmol) de NaOH a 50 %, 137 mg de BTEAC a 50 % e 50 ml de diclorometano foram adicionados, e a solução deixada em refluxo por 2 horas. Após diluição com 50 ml de água e 50 ml de diclorometano, as fases foram  
10 separadas. A fase orgânica foi lavada com água e com uma solução de NaCl, seca em sulfato de sódio e separada por filtração.

Cristalização do COMPOSTO 1.

O solvente foi parcialmente evaporado da solução obtida em II até um volume residual de 25-30 ml. Por resfriamento, o 2-hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona  
15 foi separado na forma de um sólido branco, filtrado e seco, sob vácuo, a 50°C; 4,9 g de pó possuindo um p.f. de 96°-98°C, foram obtidos (COMPOSTO 1).

A análise <sup>1</sup>H-RMN a 300 MHz não mostra a presença de outros isômeros.

20 Parte do produto foi cristalizado de tolueno, obtendo um produto com um ponto de fusão de 97°-99°C.

RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 8,10 (d, 4H); 7,07 (d, 4H); 3,9 (s, 2H); 1,63 (s, 12H).

### Exemplo 2

25 Preparação do COMPOSTO 1.

I. Síntese do 2-bromo-1-{4-[4-(2-bromo-2-metil-propionil)-fenóxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona

A reação foi conduzida como descrito no Exemplo 1 (I), a partir de 45,26 g de difeniléter.

II. Síntese de 2-hidróxi-1-(4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]-fenil)-2-metil-propan-1-ona.

Da solução obtida em I, o solvente foi evaporado sob vácuo, obtendo assim 131,25 g de um óleo que espontaneamente se solidifica. O material bruto obtido deste modo é misturado, com agitação, com 250 ml de isopropil álcool e, em seguida, na temperatura ambiente, 44,8 g de NaOH a 50 % (0,56 mol) foram adicionados. Após 1 hora na temperatura ambiente e com agitação, o precipitado foi separado por filtração e a solução acidificada até pH 2-3, com HCl 1M.

10 III. Cristalização do COMPOSTO 1.

350 ml de água foram adicionados à solução assim obtida e a mistura resfriada para 0-10°C, obtendo um precipitado branco que foi facilmente filtrado e seco em um forno a 50°C; 82,17 g do produto foram obtidos (COMPOSTO 1).

15 p.f. = 97-98°C.

A análise <sup>1</sup>H-RMN a 300 MHz não mostra a presença de outros isômeros.

RMN(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 8,10 (d, 4H); 7,07 (d, 4H); 3,9 (s, 2H); 1,63 (s, 12H).

20 Exemplo 3

Testes de Aplicação.

As substâncias usadas para a preparação dos sistemas fotopolimerizáveis avaliados nos testes de aplicação a seguir são:

25 Ebecryl® 220 (uretano acrilato aromático hexafuncional, da UCB, Bélgica);

OTA 480® (acrilato oligômero trifuncional derivado de glicerol, da UCB, Bélgica);

HDDA, (1,6-hexanodiol acrilato, da UCB, Bélgica);

TMPTA (trimetilolpropano acrilato);

- Ebecryl® 600 (epoxiacrilato da UCB, Bélgica);  
 Ebecryl® 810 (poliéster acrilato da UCB, Bélgica);  
 TPGDA (tripropilenoglicol diacrilato);  
 Ebecryl® 350 (aditivo da UCB, Bélgica);  
 5 Irgalite® Blues BSNF, da CIBA Specialty Chemicals;  
 Verol 368 (dispersante da Lamberti SpA, Itália)  
 Como fotoiniciador, os seguintes compostos foram usados:  
 COMPOSTO 1, obtido como descrito no Exemplo 1.  
 Irgacure® 184, alfa-hidroxicetona, comercializado pela Ciba  
 10 Spacialty Chemicals.

Irgacure® 907, aminocetona aromática, comercializado pela  
 CIBA Specialty Chemicals.

Quatro formulações (I, II, III e IV) foram preparadas  
 misturando, respectivamente (% em peso):

15	I.	Ebecryl® 600	40 %
		TMPTA	30 %
		OTA 480	30 %
	II.	Ebecryl ®	220 75 %
		OTA® 480	12,5 %
20		HDDA	12,5 %
	III.	Ebecryl® 810	80,0 %
		TPGDA	20,0 %
	IV.	Irgalite® Blue BSNF	18,0 %
		Ebecryl® 600	37,3 %
25		Ebecryl® 350	0,9 %
		Ebecryl® 220	10,4 %
		TMPTA	31,9 %
		Verol 368	1,5 %

Os sistemas fotopolimerizáveis (Ia, IIa, IIIa, IVa e IVb) foram

preparados dissolvendo os fotoiniciadores nas formulações correspondentes (I, II, III e IV) na temperatura ambiente; as composições desses sistemas (% p/p) estão reportadas na Tabela 1.

**Tabela 1**

	Sistemas fotopolimerizáveis							
	Ia	Ib	IIa	IIb	IIIa	IIIb	IVa	IVb
Formulação	96	96	96	96	96	96	97	97
COMPOSTO 1	4	-	4	-	4	-	3	-
Irgacure® 184	-	4		4	-	4	-	-
Irgacure® 907	-	-	-	-	-	-	-	3

- 5 A avaliação dos sistemas fotopolimerizáveis foi feita pela determinação dos parâmetros de reatividade e dos índices de amarelo e branco.

#### Reatividade

- 10 O sistema fotopolimerizável é espalhado com uma espessura de 50 microns em um papelão envernizado (3 microns somente para a avaliação dos sistemas IVa e IVb) usando um revestidor de barra e irradiado a uma distância de 12 cm da fonte de luz. Um fotopolimerizador Fusion® foi usado, equipado com uma lâmpada de mercúrio de média pressão, com uma potência de 120W/cm.

- 15 A taxa de fotopolimerização, medida em m/min, é a velocidade máxima possível na qual uma perfeita cura superficial do sistema é obtida (livre de pegajosidade). A cura superficial perfeita é pretendida quando a camada curada não apresenta ou sofre danos do “teste de torção do polegar”.

- 20 A velocidade máxima (em m/min) na qual um dano no sistema fotopolimerizável não pode ser visto após ser esfregado com um papel abrasivo, foi também medida (Abrasão Superficial); quanto maior a velocidade de linha, maior é a eficiência do sistema.

### Índice de branco e Amarelo

O sistema fotopolimerizável é espalhado com uma espessura de 50 microns em um papelão envernizado usando um revestidor de barra montado em um estirador de filme, elétrico, e deste modo passado a uma distância de 12 cm da fonte de luz, a uma velocidade de 10 m/min. Um fotopolimerizador Fusion® foi usado, equipado com uma lâmpada de mercúrio de média pressão, com uma potência de 120 W/cm.

Os índices de branco e amarelo foram medidos de acordo com o padrão ASTM D 1925-70. Um baixo valor de amarelo e um alto valor de branco, são um índice de boa estabilidade da cor da formulação.

Os resultados estão reportados na Tabela 2.

**Tabela 2**

	Isento de Pegajosidade	Abrasão Superficial	Índice de amarelo	Índice de branco
Ia	48,5	35,0	10,1	56,2
Ib	22,0	15,0	10,0	56,3
IIa	58,0	45,0	10,4	55,7
IIb	28,5	18	12,8	50,8
IIIa	25,5	1,5*	10,9	53,3
IIIb	9,4	4*	10,6	55,1
IVa	21,0	-	-	-
IVb	22,0	-	-	-

\* número de passagens (a 10 m/min) necessárias para não haver um dano visível do sistema fotopolimerizável após ser esfregado com papel abrasivo.

Conforme visto dos dados mostrados, a presença do COMPOSTO 1 da invenção nos sistemas fotopolimerizáveis, resulta em uma velocidade de cura muito boa e uma boa estabilidade de cor (índices de amarelo e branco) nos produtos obtidos.

## REIVINDICAÇÕES

1. Procedimento para preparação de 2-hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona, como um sólido branco e na forma de pó (COMPOSTO 1), caracterizado pelo fato de incluir as seguintes etapas:

a) reação Friedel Crafts de difeniléter com um agente acilante selecionado entre brometo de alfa-bromoisobutirila e cloreto de alfa-cloroisobutirila, catalisado por ácidos Lewis;

b) reação de 2-bromo-1-{4-[4-(2-bromo-2-metil-propionil)-fenóxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona (ou 2-cloro-1-{4-[4-(2-cloro-2-metil-propionil)-fenóxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona) obtido na etapa a) com bases hidratadas, a uma temperatura entre 10°C e 50°C, para produzir 2-hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona dissolvido em solvente;

c) cristalização do produto assim obtido.

2. Procedimento para preparação de 2-hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona como um sólido branco, na forma de pó (COMPOSTO 1) de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a reação Friedel Crafts da etapa a) é conduzida como se segue:

i. preparar uma solução de agente acilante e difeniléter, em uma relação molar compreendida entre 2,0 e 2,2, em diclorometano, e em seguida adicionar  $\text{AlCl}_3$ , em porções, à solução, mantendo a temperatura entre -20°C e 20°C;

ii. resfriar bruscamente vertendo a mistura da reação em uma solução ácida diluída em água, separar as fases e lavar com água ou salmoura a fase orgânica;

iii. evaporar o solvente e dissolver o produto da reação em um álcool alifático solúvel em água.

3. Procedimento para preparação de 2-hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona como um sólido branco, na forma de pó (COMPOSTO 1) de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o álcool de iii, é isopropanol.

4. Procedimento para preparação de 2-hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona como um sólido branco, na forma de pó (COMPOSTO 1) de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a reação da etapa b) é conduzida a uma temperatura compreendida entre 15°C e 40°C, pela adição de uma base hidratada à fase orgânica obtida da etapa a).

5. Procedimento para preparação de 2-hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona como um sólido branco, na forma de pó (COMPOSTO 1) de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a base hidratada é NaOH em solução aquosa a 20-50 %.

6. Procedimento para preparação de 2-hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona como um sólido branco, na forma de pó (COMPOSTO 1) de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a cristalização da etapa c) é conduzida através da adição de 0,5 a 2,0 partes em peso de água para cada parte em peso de isopropanol e resfriando a uma temperatura entre 0°C e 10°C, recolhendo por filtração o precipitado assim obtido e secando o mesmo a uma temperatura entre 20°C e 60°C.

7. Procedimento para preparação de 2-hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona como um sólido branco, na forma de pó (COMPOSTO 1) de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que:

I. a reação Friedel Crfts da etapa a) é conduzida preparando uma solução de agente acilante e difeniléter, em uma relação molar

compreendida entre 2,0 e 2,2, em diclorometano, adicionando  $\text{AlCl}_3$  em porções à solução, e mantendo a temperatura entre  $-20^\circ\text{C}$  e  $20^\circ\text{C}$ , resfriando bruscamente em uma solução ácida diluída em água a mistura da reação, separando as fases e lavando com água ou salmoura a fase orgânica;

II. a fase orgânica assim obtida é usada como tal na etapa b);

III. um catalisador de transferência de fase é adicionado à mistura bifásica da reação da etapa b);

IV. a cristalização é conduzida pela destilação parcial do solvente no qual o 2-hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona é dissolvido após a etapa b) e resfriando, ou através de evaporação parcial do solvente e diluição com solventes lipofílicos, tais como éter de petróleo ou hexano.

8. Fotoiniciador sólido branco, na forma de pó, caracterizado pelo fato de possuir um ponto de fusão entre  $96^\circ\text{C}$  e  $99^\circ\text{C}$ , e consistindo de 2-hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona (COMPOSTO 1).

9. Método para preparação de sistema fotopolimerizável, caracterizado pelo fato de ser através da solubilização do fotoiniciador sólido branco, na forma de pó, possuindo um ponto de fusão entre  $96$  e  $99^\circ\text{C}$  e consistindo de 2-hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona (COMPOSTO 1), em uma quantidade entre 0,01 e 20 % em peso, em um ou mais monômeros e/ou oligômeros etilenicamente insaturados reativos, a uma temperatura entre  $20$  e  $60^\circ\text{C}$ .

10. Método para preparação de sistema fotopolimerizável de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a quantidade de fotoiniciador se acha entre 0,5 e 5 % em peso.

11. Método para revestimento de superfícies de madeira, de papel, papelão, plásticos ou metais, caracterizado pelo fato de ser através da aplicação de um sistema foto-reticulável preparado pela dissolução do

fotoiniciador sólido branco, na forma de pó, possuindo um ponto de fusão entre 96°C e 99°C e consistindo de 2-hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona (COMPOSTO 1), em um ou mais monômeros e/ou oligômeros etilenicamente insaturados reativos, e a subsequente fotopolimerização com uma fonte de luz com bandas de emissão na região visível para UV.

RESUMO

“PROCEDIMENTO PARA PREPARAÇÃO DE 2-HIDRÓXI-1-{4-[4-(2-HIDRÓXI-2-METIL-PROPIONIL)-FENÓXI]-FENIL}-2-METIL-PROPAN-1-ONA, FOTOINICIADOR SÓLIDO BRANCO, MÉTODO PARA  
5 PREPARAÇÃO DE SISTEMA FOTOPOLIMERIZÁVEL, E, MÉTODO PARA REVESTIMENTO DE SUPERFÍCIES DE MADEIRA, DE PAPEL, PAPELÃO, PLÁSTICOS OU METAIS”

A presente invenção se refere a fotoiniciador sólido branco, na forma de pó, e que consiste de 2-hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona (COMPOSTO 1), e a  
10 procedimento para sua preparação.