



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

(21) PI 0719110-3 A2



* B R P I 0 7 1 9 1 1 0 A 2 *

(22) Data de Depósito: 15/11/2007
(43) Data da Publicação: 10/12/2013
(RPI 2240)

(51) Int.Cl.:
B41F 11/02
B41M 3/14

(54) Título: APARELHO E MÉTODO PARA
FABRICAÇÃO DE UM PRODUTO DE SEGURANÇA

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 21/11/2006 EP 06 124504.9

(73) Titular(es): Ciba Holding INC.

(72) Inventor(es): David R. Boswell, Mark Robert Dicker, Steven Winton, Sébastien Villeneuve

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007062377 de
15/11/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/061930de
29/05/2008

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "APARELHO
E MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE UM PRODUTO DE SEGURANÇA".

A presente invenção refere-se a um método de impressão, um aparelho para impressão e a produtos obtidos a partir dos mesmos. Em particular, a presente invenção refere-se à imagens opticamente variáveis ou dispositivos aplicados a substratos, tais como um holograma, cinegrama e semelhantes. Mais particularmente, a presente invenção refere-se a redes de linha reta ou de difração submicroscópicas, holográficas, de feixe de elétrons, mecanicamente processadas ou outras.

O uso de padrões de rede de difração e imagens as quais incluem um dispositivo opticamente variável submicroscópico, holográfico, cinegráfico e outros, especialmente sobre documentos, cédulas bancárias, cartões de crédito e embalagem para fins decorativos e de segurança tem se tornado lugar comum. Todavia, a despeito de tal uso popular, a utilização de 10 padrões e imagens é onerosa e envolve a fabricação de um padrão ou imagem em uma operação e, em uma segunda operação distinta, o padrão ou imagem é transferida, aderida ou laminada ao substrato, documento ou artigo pretendido, exemplos dos quais são: cédulas bancárias, cheques, vales 15 presentes, cartões de crédito/débito, proteção de marcas de segurança e sistemas de rótulo de não-segurança e artigos de embalagem.

Padrões de difração de luz tridimensionais, tal como um holograma, são o resultado de interferência de dois feixes de luz coerente em um ângulo finito um com o outro sobre um meio fotossensível. Um feixe é um feixe de referência e o outro interage com o objeto cuja imagem tem de ser registrada. O holograma resultante é feito tendo a informação de imagem registrada como variações de superfície do meio holográfico. Uma placa mestre de transferência mais rígida é subsequentemente feita para formar imagens holográficas repetidas.

Existem muitos métodos para originar um dispositivo opticamente variável submicroscópico ou holográfico baseado em placas de vidro de flutuação revestidas, expostas à luz coerente, as quais foram manualmente 30 correlacionadas ou correlacionadas por computador, na forma de um padrão

microscópico de franjas. Esse é fabricado copiando uma rede de difração submicroscópica ou holográfica original. Uma placa de transferência que contém a estrutura submicroscópica é usada para produzir uma cópia mestre de metal de níquel. Gerações subsequentes de placas ou cunhas podem, 5 então, ser desenvolvidas, através de eletroformação.

A US 4.913.858 descreve um método de gravação em relevo de imagens de padrão de difração holográficas sobre um filme plástico ou um revestimento plástico de um substrato. O substrato é fornecido com um revestimento de um material termossensível tendo propriedades termoplásticas, aquecido para amolecer o revestimento usando um cilindro aquecido sozinho ou em combinação com aquecedores de infravermelho e subsequentemente gravado em relevo para formar uma rede de difração. A superfície revestida é, então, metalizada através de depósito de um revestimento de metal sobre a rede de difração. O padrão de difração obtido a partir de tal 10 método pode ser defeituoso, levando-se em conta distorções na rede em virtude de pressão excessiva aplicada ao rolo de gravação em relevo para formar a rede ou, se o material termossensível é muito aquecido, haverá alguma aderência do revestimento ao rolo de gravação em relevo. Evidentemente, para uma rede de difração holográfica, quaisquer distorções na rede 15 afetarão adversamente a qualidade da imagem do holograma.

A US 4.728.377 descreve um material em folha laminado tendo uma camada de suporte, um revestimento de liberação que cobre a camada de suporte, uma ou mais camadas de material termoplástico por cima do revestimento de liberação e menos sensíveis ao calor do que o revestimento 20 de liberação e uma camada de folha de metal ligada à superfície da camada termoplástica. Para formar a rede de difração, uma matriz é impressa na folha. A folha é, então, coberta com um adesivo, a folha laminada invertida e comprimida contra o artigo ao qual a rede de difração tem de ser presa usando uma placa de pressão aquecida, pelo que apenas a área do material 25 de folha sob a placa de pressão adere ao artigo e se separa da camada de suporte em virtude de fusão do revestimento de liberação. Quando a camada de suporte é levantada do substrato, a folha e as camadas termoplásticas 30

fraturam ao longo das bordas da placa de pressão.

A US 5.087.510 descreve hologramas tendo uma superfície de metal padronizada em relevo depositada a vapor sobre um substrato polimérico padronizado em relevo.

5 Todos esses documentos descrevem a formação de uma camada de metal para proporcionar um brilho semelhante a espelho, melhorar a visibilidade da imagem, na qual um padrão em relevo na superfície é gravado usando elementos de gravação em relevo aquecidos. Se um padrão metalizado distinto é desejado, a superfície toda é metalizada, seguido por entalhe do metal indesejado usando um agente de entalhe adequado, tal como 10 um ácido. Subsequentemente, em uma operação distinta, o holograma é aderido ou laminado ao documento ou artigo pretendido.

15 Os métodos descritos aqui acima requerem uma quantidade significativa de depósito de metal para proporcionar o efeito de brilho e, levando-se em conta a camada de metal depositada, a imagem pode ser vista apenas a partir da superfície não metalizada do substrato.

20 A US 5.549.774 descreve o depósito de tinta metálica sobre uma folha fílmica transparente ou translúcida a qual tem um padrão gravado em relevo, formada através de compressão da folha em contato com uma cunha de gravação em relevo de níquel aquecida em alta pressão sobre uma superfície e, subsequentemente, em uma operação distinta, ligação de uma folha de revestimento tendo informação visual à folha gravada em relevo.

Conforme descrito acima, a aplicação de alta pressão e calor pode afetar adversamente a integridade da rede de difração.

25 A operação distinta de ligação de uma folha de revestimento, isto é, o substrato ao qual o holograma tem de ser aplicado, à folha fílmica gravada em relevo reduz a velocidade de fabricação e pode criar outras dificuldades, uma vez que a folha fílmica gravada em relevo e a folha de revestimento devem ser cuidadosamente alinhadas de modo a prevenir o posicionamento incorreto do material gravado em relevo.

30 Além disso, a aplicação de alta pressão e calor para gravar em relevo uma folha fílmica, conforme descrito na US. 5.549.774, reduz signifi-

cativamente a velocidade de fabricação. Os fabricantes têm pensado há muito como superar os problemas associados à técnica anterior com pouco ou nenhum sucesso.

O W02005051675 descreve um método e aparelho para imprimir 5 um dispositivo opticamente variável sobre produtos filmicos transparentes. Em contraste, a presente invenção proporciona um método para impressão e um aparelho para aplicação de um dispositivo opticamente variável e outras estruturas de lente e gravadas, em linha, em velocidades de gravação normais em conjunto com múltiplas outras cores em um passe, sobre papel, 10 alumínio e todos os tipos de outros substratos opacos por meio do aparelho único descrito abaixo.

Vantajosamente, a presente invenção supera ou alivia um ou mais dos problemas associados à técnica anterior.

De acordo com um primeiro aspecto da presente invenção, é 15 proporcionado um método para formação de uma imagem opticamente variável sobre um substrato compreendendo as etapas de:

A) aplicação de um composto ou composição curável a pelo menos uma porção do substrato;

B) contato de pelo menos uma porção do composto curável com 20 meios de formação de imagem opticamente variável;

C) cura do composto curável e

D) opcionalmente depósito de uma tinta metálica sobre pelo menos uma porção do composto curado,

em que o meio de formação de imagem opticamente variável compreende:

25 a) um veículo transparente,

b) um material transparente o qual traz uma imagem opticamen-
te variável a ser aplicada e

c) meios para secar ou curar um verniz.

Vantajosamente, a presente invenção proporciona um método 30 de fabricação para transferir e opcionalmente metalizar uma imagem opticamente variável (submicroscópica), tal como uma rede de difração holográfica ou outra, diretamente sobre uma superfície e para fazer isso com alta

produtividade e baixo custo.

Em uma modalidade preferida, o meio de formação de imagem opticamente variável compreende:

- 5 a) um cilindro transparente de quartzo,
- b) um material plástico transparente trazendo a imagem opticamente variável a ser aplicada, o qual é montado sobre a superfície do cilindro de quartzo,
- c) meios para secar ou curar o verniz dispostos dentro do cilindro transparente.

10 Se o método é usado para formação de um produto de segurança, ele pode compreender as etapas de:

- A) fornecimento de uma folha de material de base, a referida folha tendo uma superfície superior e inferior e sendo um componente do produto de segurança;
- 15 B) formação de uma imagem opticamente variável sobre pelo menos uma porção da superfície superior do material de base; e
- C) depósito de uma tinta metálica sobre pelo menos uma porção da imagem opticamente variável.

20 De acordo com um outro aspecto da presente invenção, é proporcionado um método em linha de impressão sobre um substrato usando um prelo convencional junto com meios para formação de uma imagem opticamente variável, compreendendo as etapas de:

- A) formação de uma imagem opticamente variável sobre uma porção distinta do substrato; e
- 25 B) depósito de uma tinta metálica sobre pelo menos uma porção da imagem opticamente variável.

Além disso, seria vantajoso formar a imagem opticamente variável em registro diretamente sobre o substrato ao qual a imagem (submicroscópica) tem de ser aplicada.

30 De acordo com um outro aspecto da presente invenção, é proporcionado um aparelho para formação de um produto (segurança) compreendendo um prelo e um meio de formação de imagem opticamente variável,

em que o meio de formação de imagem opticamente variável compreende:

- a) um transportador transparente,
- b) um material transparente o qual traz uma imagem opticamente variável a ser aplicada e
- 5 c) meios para secar ou curar um verniz.

O veículo transparente é, de preferência, um cilindro ou uma placa.

Em uma modalidade preferida, o meio de formação de imagem opticamente variável compreende:

- 10 a) um cilindro transparente de quartzo,
- b) um material plástico transparente que transmite a imagem opticamente variável a ser aplicada, o qual é montado sobre a superfície do cilindro de quartzo,
- c) meios para secar ou curar o verniz dispostos dentro do cilindro transparente.

Em uma modalidade especialmente preferida, uma lâmpada UV é montada em um cilindro de quartzo resfriado à água com uma lente integral para polarizar ou concentrar a luz UV na área de estreitamento; o ponto no qual o papel ou outro substrato opaco revestido com o iniciador de UV entra em contato com a cunha/placa transparente, a qual tem as imagens opticamente variáveis mantidas sobre sua superfície e montada sobre um cilindro plástico transparente feito de policarbonato ou composto similar. A cunha clara que transmite a imagem opticamente variável a ser aplicada é presa a esse rolo. Vários rolos poderiam ser proporcionados, de modo que imagens alternadas possam ser pré-montadas para lidar com diferentes diâmetros com diferentes repetições ou ter sistemas para registrar a imagem a imprimir.

O prelo pode compreender qualquer um ou mais de um sistema de alimentação; meios para transmissão de uma imagem a ser impressa; 30 meios para aplicar uma tinta; meios para secar ou curar a tinta; meios para transporte do produto impresso (segurança).

O sistema de alimentação pode ser um sistema de alimentação

de folha ou trama.

O meio para transmissão de uma imagem pode compreender um conjunto de cilindros ou uma placa. Em uma modalidade, fazendo uso de impressão GRAVURA, o meio para transmissão de uma imagem compreende de uma pluralidade de cilindros, cada um dos quais traz uma imagem gravada para cada tinta colorida usada. Cada cilindro ou placa para depósito/aplicação de uma cor é denominado uma unidade de impressão. Pode existir qualquer número de unidades de impressão. De preferência, contudo, existem entre 1 e 10.

10 O meio para transporte do produto de segurança pode compreender um sistema de distribuição para empilhamento de folhas ou contenção de bobinas acabadas.

15 Em uma modalidade preferida, o prelo compreende, em linha, o meio de formação de imagem opticamente variável para transferir a imagem opticamente variável para um substrato.

Os métodos acima podem todos compreender subsequente impressão do material de base ou substrato com tintas pigmentadas. Alternativamente, os métodos podem todos compreender a pré-etapa de impressão do material de base ou substrato com tintas pigmentadas.

20 Em uma modalidade, o material de base ou substrato é papel.

De acordo com um outro aspecto da presente invenção, é proporcionado um método para formação de uma rede de difração holográfica sobre um substrato compreendendo as etapas de:

25 A) depósito, sobre pelo menos uma porção do substrato, de uma composição compreendendo uma tinta metálica misturada com um composto curável;

B) formação de uma rede de difração sobre pelo menos uma porção da composição.

30 De acordo com um outro aspecto da presente invenção, é proporcionado um método para formação de uma rede de difração holográfica compreendendo as etapas de:

A) fornecimento de uma folha de material de base;

- B) depósito de um revestimento de liberação sobre pelo menos uma porção do material de base;
- C) depósito de um composto ou composição curável sobre pelo menos uma porção do material de base revestido;
- 5 D) formação de uma rede de difração sobre pelo menos uma porção do composto ou composição curável;
- E) opcionalmente depósito de uma tinta metálica sobre pelo menos uma porção da rede de difração; e
- 10 F) depósito de um adesivo sobre pelo menos uma porção da tinta metálica.

A presente invenção proporciona métodos de transferência de uma imagem opticamente variável (OVI), tal como uma rede de difração de imagem submicroscópica ou holográfica e opcionalmente por meio de impressão de uma tinta, para formar uma folha composta a qual, quando vista de pelo menos uma superfície do substrato ou material de base, revela os padrões ou imagens de rede de difração submicroscópicas ou holográficas.

O padrão ou imagem acabada pode ser totalmente impressa com a tinta metálica ou ter graus de densidade de tinta os quais permitem um efeito de metalização parcial da imagem ou padrão, desse modo, a impressão ou texto pode ser prontamente vista através da imagem quando aplicada a um substrato de papel, metal ou fílmico, para uso em produtos de segurança tais como cédulas bancárias, documentos de identificação tais como passaportes, cartões de identificação, licenças de motorista ou outros documentos de verificação, produtos farmacêuticos, vestuário, software, compact discs, tabaco e outros produtos propensos à falsificação ou forja, para proteger os mesmos de conversão fraudulenta, desvio de atenção, isto é, pegar um produto que seria vendido em um mercado e vendê-lo em outro ou imitação.

As redes de difração de imagens submicroscópicas, holográficas ou outras podem ser transferidas para a superfície do substrato especificamente em registro ou aleatoriamente para subsequente registro adicional de unidades de impressão extras.

Uma vez que a imagem/padrão tenha sido tornado visível através de sobre-impressão da tinta metálica, a imagem/padrão não pode ser transferido novamente para outra superfície se não depositando primeiro um revestimento de liberação antes de formação da imagem opticamente variável e estampando a quente convencionalmente o substrato, quer baseado em papel ou filmico.

5 A tinta metálica proporciona uma base reflexiva para o substrato. De preferência, tinta suficiente é depositada em um passe sobre prelos de trama larga ou estreita para fornecer uma base reflexiva. O prelo compreende, de preferência em linha, um aparelho para transferir as OVI's, tais como 10 redes de difração submicroscópicas, holográficas ou outras.

15 Em linha é definido aqui como impressão em um passe, uma operação imediatamente após a seguinte sobre a mesma parte da maquinaria que é apafusada junto. Off-line é definido como um processo totalmente separado realizado em outra parte do equipamento.

Em uma modalidade, o substrato é pré-impresso. Pré-impressão do substrato pode ser realizada separadamente, off-line, sobre outro equipamento de impressão dedicado ou em linha sobre o aparelho de acordo com a presente invenção, isto é, uma tinta colorida ou metálica é depositada 20 sobre um substrato, sobre o qual a imagem opticamente variável é formada; antes de formação da imagem opticamente variável sobre pelo menos uma porção da tinta colorida ou metálica.

Um exemplo de uma tinta metálica adequada para uso nos métodos e aparelho da presente invenção é descrito no WO2005049745.

25 De preferência, a espessura da tinta metálica, quando depositada sobre um substrato, é suficientemente fina de modo a permitir a transmissão de luz através da mesma. Consequentemente, a tinta metálica pode ser impressa sobre o substrato sobre um padrão ou imagem de rede de difração holográfica ou submicroscópica, de modo que o padrão ou imagem de rede 30 de difração possa ser visível através das superfícies superior e inferior do substrato.

De preferência, quando o substrato trazendo a imagem ou pa-

- drão metalizado é subsequentemente depositado sobre gravuras e/ou texto impresso ou o substrato é pré-impresso com gravuras e/ou texto e a imagem ou padrão metalizado é depositado sobre os mesmos, aquelas características impressas são visíveis através do substrato e/ou o dispositivo ou imagem opticamente variável revestida de tinta metálica.

- De preferência, a espessura da imagem ou dispositivo opticamente variável metalizado é tal de modo a fornecer uma densidade óptica na faixa de transmissão de luz. Densidades ópticas da camada de tinta metálica podem ser medidas através do Densitômetro de Macbeth apresentadas na tabela a seguir:

Unidades de densidade óptica de Macbeth	Transmissão percentual
0,10	79,43
0,20	63,10
0,30	50,12
0,40	39,81
0,50	31,61

De preferência, o percentual de transmissão de luz é de pelo menos 30%. Mais preferivelmente, o percentual de transmissão de luz é de pelo menos 50%, mais preferivelmente 80%.

- O aparelho pode compreender meios para mover continuamente o substrato, por exemplo, um alimentador de substrato. O substrato pode compreender qualquer material em folha. O substrato pode ser opaco, substancialmente transparente ou translúcido, em que o método da presente invenção é especialmente adequado para opacos (substratos não-transparentes). O substrato pode compreender papel, couro, tecidos, tais como seda, algodão, Tyvac, material ou metal fílmico, tal como alumínio. O substrato pode estar na forma de uma ou mais folhas ou uma trama.

O substrato pode ser feito por molde, tecido, não-tecido, fundição, calandrado, sopro, extrudado e/ou biaxialmente extrudado.

- O substrato pode compreender papel, tecido, fibras feitas pelo homem e compostos poliméricos. O substrato pode compreender qualquer um ou mais selecionados do grupo compreendendo papel, papéis feitos de polpa de madeira ou algodão ou fibras soltas de madeira sintética e papelão.

O papel/papelão pode ser revestido, calandrado ou vitrificado em uma máquina; revestido, não-revestido, feito em molde com um teor de algodão ou denim, Tyvac, linho, algodão, seda, couro, tereftalato de polietileno, propa-filme de polipropileno, cloreto de polivinila, PVC rígido, triacetato de celulose, 5 poliestireno de acetato, polietileno, náilon, acrílico e papelão de poliésterimida. O substrato de tereftalato de polietileno pode ser polipropileno orientado de filme do tipo Melienex (obtenível da DuPont Films Willimington Delaware, Product ID Melinex HS-2).

O substrato pode compreender papéis e papelão feito de polpa 10 de papel ou algodão ou fibras soltas de madeira sintética. O papel/papelão pode ser revestido, calandrado ou vitrificado em uma máquina.

A formação de uma imagem opticamente variável sobre o substrato pode compreender depósito de um composto ou composição curável sobre pelo menos uma porção do substrato. A composição, geralmente um 15 revestimento ou verniz, pode ser depositada por meio de impressão através dos processos de gravura, flexográfico, jato de tinta e tela. O verniz curável pode ser curado através de radiações actínicas, de preferência luz ultravioleta (U.V.) ou feixe de elétrons. De preferência, o verniz é curado por UV. Vernizes de cura por UV podem ser obtidos da Ciba Speciality Chemicals. É 20 requerido que os vernizes expostos à radiações actínicas ou feixe de elétrons usados na presente invenção atinjam um estágio solidificado quando eles se separam novamente da cunha de formação de imagem de forma a manter o registro em sua camada superior do padrão ou imagem de rede de difração holográfica, submicroscópica (OVI). Particularmente adequados para 25 as composições de verniz são produtos químicos usados nas indústrias curáveis por radiação em revestimentos industriais e arte gráfica. Particularmente adequadas são composições contendo um ou vários catalisadores fotolatentes que iniciarão a polimerização da camada de verniz exposta às radiações actínicas. Particularmente adequadas para cura e conversão rápida a um estado sólido são composições compreendendo um ou vários monômeros e oligômeros sensíveis à polimerização de radical livre, tais como acrilatos, metacrilatos ou monômeros e/ou oligômeros contendo pelo menos 30

* um grupo etenicamente insaturado.

Os compostos insaturados podem incluir uma ou mais ligações duplas olefínicas. Eles podem ser de baixa (monoméricos) ou alta (oligoméricos) massa molecular. Exemplos de monômeros contendo uma ligação dupla são acrilatos de alquila, hidróxialquila ou amino ou metacrilatos de alquila, hidróxialquila ou amino, por exemplo, acrilato de metila, etila, butila, 2-etyl-hexila ou 2-hidroxietila, acrilato de isobornila, metacrilato de metila ou metacrilato de etila. Acrilatos de silicone também são vantajosos. Outros exemplos são acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, (met)acrilamidas N-substituídas, vinil ésteres, tal como acetato de vinila, vinil éteres, tal como isobutil vinil éter, estireno, alquil- e haloestirenos, N-vinilpirrolidona, cloreto de vinila ou cloreto de vinilideno.

Exemplos de monômeros contendo duas ou mais ligações duplas são os diacrilatos de etileno glicol, propileno glicol, neopentil glicol, hexametileno glicol ou de bisfenol A e 4,4'-bis(2-acriloiloxietóxi)difenilpropano, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato ou tetraacrilato de pentaeritritol, 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 alta (oligômeros) são resinas de epóxi acriladas, poliésteres contendo grupos acrilato, vinil éter ou epóxi e também poliuretanos e poliéteres. Outros exemplos de oligômeros insaturados são resinas de poliéster insaturadas as quais são, usualmente, preparadas a partir de ácido maleico, ácido ftálico e um ou mais dióis e têm pesos moleculares de cerca de 500 a 3000. Além disso, também é possível empregar monômeros e oligômeros de vinil éter e também oligômeros terminados em maleato com cadeias principais de poliéster, poliuretano, poliéter, polivinil éter e epóxi. De adequabilidade particular são combinações de oligômeros os quais trazem grupos vinil éter e de polímeros, conforme descrito no WO90/01512. Contudo, copolímeros de vinil éter e monômeros funcionalizados com ácido maleico são também adequados. Oligômeros insaturados desse tipo podem também ser referidos como pré-polímeros.

Exemplos particularmente adequados de ésteres de ácidos carboxílicos etenicamente insaturados e polióis ou poliepóxidos e polímeros tendo grupos etenicamente insaturados na cadeia ou em grupos laterais, por exemplo, poliésteres insaturados, poliamidas e poliuretanos e copolímeros dos mesmos, polímeros e copolímeros contendo grupos (met)acrílicos 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 oleico. Ácido acrílico e metacrílico são preferidos.

Polióis adequados são aromáticos e, em particular, polióis alifáticos e cicloalifáticos. Exemplos de polióis aromáticos são hidroquinona, 4,4'-di-hidroxidifenila, 2,2-di(4-hidróxifenil)propano e também novolacs e resóis. Exemplos de poliepóxidos são aqueles baseados nos polióis acima mencionados, especialmente os polióis aromáticos e epicloroidrina. Outros polióis adequados são polímeros e copolímeros contendo grupos hidroxila na cadeia polimérica ou grupos laterais, exemplos sendo álcool polivinílico e copolímeros do mesmo ou metacrilatos de poli-hidroxialquila ou copolímeros dos mesmos. Outros polióis adequados são oligoésteres tendo grupos terminais hidroxila.

Exemplos de polióis alifáticos e cicloalifáticos são alquilenodióis tendo, de preferência, 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 tendo pesos moleculares, de preferência, de 200 a 1500, 1,3-ciclopantanodiol, 1,2-, 1,3- ou 1,4-ciclo-hexanodiol, 1,4-di-hidroximetilciclo-hexano, glicerol, tris((-hidroxietil)amina, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol e sorbitol.

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

Exemplos de ésteres são: triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetiloletano, trimetacrilato 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, penta-acrilato de dipentaeritritol, hexa-acrilato de dipentaeritritol, octa-acrilato de tripentaeritritol, dimetacrilato de pentaeritritol, trimetacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de dipentaeritritol, tetrametacrilato de dipentaeritritol, octametacrilato de tri-pentaeritritol, di-itaconato de pentaeritritol, tris-itaconato de dipentaeritritol, pentaitaconato de dipentaeritritol, hexaitaconato de dipentaeritritol, diacrilato de etileno glicol, diacrilato de 1,3-butanodiol, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, diitaconato de 1,4-butanodiol, triacrilato de sorbitol, tetraacrilato de sorbitol, triacrilato pentaeritritol-modificado, tetra metacrilato de sorbitol, penta-acrilato de sorbitol, hexaacrilato de sorbitol, acrilatos e metacrilatos de oligoéster, diacrilato e triacrilato de glicerol, diacrilato de 1,4-ciclo-hexano, bisacrilatos e bismetacrilatos de polietileno glicol com um peso molecular de 200 a 1500 ou misturas dos mesmos.

Também adequados como componentes polimerizáveis são as amidas de ácidos carboxílicos insaturados idênticos ou diferentes com poliaminas aromáticas, cicloalifáticas e alifáticas tendo, de preferência, 2 a 6, especialmente 2 a 4 grupos amino. Exemplos de tais poliaminas são etileno-diamina, 1,2- ou 1,3-propilenodiamina, 1,2-, 1,3- ou 1,4-butilenodiamina, 1,5-pentilenodiamina, 1,6-hexilenodiamina, octilenodiamina, dodecilenodiamina, 1,4-diaminociclo-hexano, isoforonadiamina, fenilenodiamina, bisfenilenodiamina, di- β -aminoetil éter, dietilenotriamina, trietilenotetramina, di(β -aminoetóxi)- ou di(β -aminopropóxi)etano. Outras poliaminas adequadas são polímeros e copolímeros, de preferência com grupos amino adicionais na cadeia lateral e oligoamidas tendo grupos terminais amino. Exemplos de tais amidas insaturadas são metilenobis acrilamida, 1,6-hexametilenobis acrilamida, dietilenotriaminatris metacrilamida, bis(metacrilamidopropóxi)etano, metacrilato de β -metacrilamidoetila e N[(β -hidróxietóxi)etil]acrilamida.

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

Polímeros com grupos (met)acrilato na cadeia lateral são, da mesma forma, conhecidos. Eles podem, por exemplo, ser os produtos da reação de resinas de epóxi baseadas em novolacs com ácido (met)acrílico ou podem ser homo- ou copolímeros de álcool vinílico com derivados de hidroxialquila dos mesmos os quais são esterificados com ácido (met)acrílico ou podem ser homo- e copolímeros de (met)acrilatos os quais são esterificados com (met)acrilatos de hidroxialquila.

Outros polímeros adequados com grupos acrilato ou metacrilato nas cadeias laterais são, por exemplo, precursores de poli-imida solúveis em solvente ou solúveis em álcali, por exemplo, compostos de éster de ácido (poli)âmico, tendo os grupos laterais fotopolimerizáveis presos à parte principal ou aos grupos éster na molécula, isto é, de acordo com a patente EP624826. Tais oligômeros ou polímeros podem ser formulados com diluentes opcionalmente reativos, tais como (met)acrilatos polifuncionais, de forma a preparar resistores de precursor de poli-imida altamente sensíveis.

Exemplos de componentes polimerizáveis são também polímeros ou oligômeros tendo pelo menos dois grupos etilenicamente insaturados e pelo menos uma função carboxila dentro da estrutura da molécula, tal como uma resina obtida através da reação de um anidrido ácido polibásico saturado ou insaturado com um produto da reação de um composto de epóxi e um ácido monocarboxílico insaturado, por exemplo, compostos fotossensíveis, tal como descrito no JP 10-301276 e produtos comerciais tais como, por exemplo, EB9696, UCB Chemicals; KAYARAD TCR1025, Nippon Kaya-

ku Co., LTDA., NK OLIGO EA-6340, EA-7440 da Shin-Nakamura Chemical Co., Ltda. ou um produto da adição formado entre uma resina contendo um grupo carboxila e um composto insaturado tendo uma ligação dupla α,β -insaturado e um grupo epóxi (por exemplo, ACA200M, Daicel Industries, Ltda.). Produtos comerciais adicionais como exemplos de componente polimerizável são ACA200, ACA210P, ACA230AA, ACA250, ACA300, ACA320 da Daicel Chemical Industries, Ltda.

Os compostos fotopolimerizáveis são usados sozinhos ou em quaisquer misturas desejadas. É preferido usar misturas de poliol (met)acrilatos.

Uma composição preferida compreende pelo menos um composto tendo pelo menos um grupo carboxílico livre, o referido composto sendo objeto do componente (a) ou de um polímero aglutinante.

Como diluente, um composto etenicamente insaturado mono- ou multifuncional ou misturas de vários dos referidos compostos podem ser incluídas na composição acima até 70% em peso, baseado na porção sólida da composição.

A invenção também proporciona composições compreendendo, como componente polimerizável, pelo menos um composto fotopolimerizável etenicamente insaturado o qual é emulsificado ou dissolvido em água.

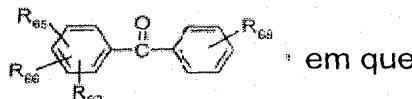
Os componentes polimerizáveis insaturados também podem ser usados em mistura com componentes de formação de filme não-fotopolimerizáveis. Esses podem, por exemplo, ser polímeros de secagem física ou soluções dos mesmos em solventes orgânicos, por exemplo, nitrocelulose ou acetobutirato de celulose. Eles também podem, contudo, ser resinas química e/ou termicamente curáveis (curáveis pelo calor), exemplos sendo poli-isocianatos, poliepóxidos e resinas de melamina, bem como precursores de poli-imida. O uso de resinas curáveis pelo calor ao mesmo tempo é importante para uso em sistemas conhecidos como sistemas híbridos os quais, em um primeiro estágio, são fotopolimerizados e, em um segundo estagio, são reticulados por meio de pós-tratamento térmico.

Um fotoiniciador é incorporado na formulação para iniciar o pro-

cesso de cura por UV.

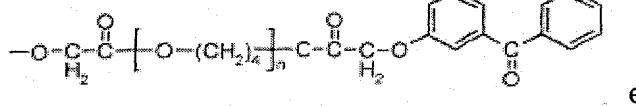
Compostos fotoiniciadores são, por exemplo, descritos por Kurt Dietliker em "A compilation of photoinitiators commercially available for UV today", Sita Technology Ltda., Edimburgo e Londres, 2002 e por J.V. Crivello e K Dietliker em "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks and Paints; Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolymerization, Ed. 2, Vol. III, 1998, Sita Technology Ltda., Londres.

Em determinados casos, pode ser de vantagem usar misturas de dois ou mais fotoiniciadores, por exemplo, misturas com cânfor quinona; 10 benzofenona, derivados de benzofenona da fórmula::



R⁶⁵, R⁶⁶ e R⁶⁷ são, independentemente uns dos outros, hidrogênio, C₁-C₄-alquila, C₁-C₄-halogenalquila, C₁-C₄-alcóxi, cloro ou N(C₁-C₄-alquila)₂;

15 R⁶⁸ é hidrogênio, C₁-C₄-alquila, C₁-C₄-halogenalquila, fenila, N(C₁-C₄-alquila)₂, COOCH₃,  ou

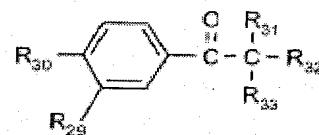
 e,

n é 2-10.

Exemplos específicos são: 2,4,6-trimetilbenzofenona, 2-metilbenzofenona, 3-metilbenzofenona, 4-metilbenzofenona, 20 metoxicarbonilbenzofenona 4,4'-bis(clorometil)benzofenona, 4-clorobenzofenona, 4-fenilbenzofenona, 3,3'-dimetil-4-metóxi-benzofenona, [4-(4-metilfeniltio)fenil]-fenilmetanona, metil-2-benzoilbenzoato, 3-metil-4'-fenilbenzofenona, 2,4,6-trimetil-4'-fenilbenzofenona, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona; ESACURE 25 TZT (disponível da Lamberti (uma mistura de 2,4,6-trimetilbenzofenona e 4-metilbenzofenona);

compostos de cetal tais como, por exemplo, benzildimetilcetal (IRGACURE(651); acetofenona, derivados de acetofenona, alfa-hidróxi ce-

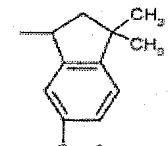
* tonas, alfa-alcóxicetonas ou alfa-aminocetonas da fórmula:



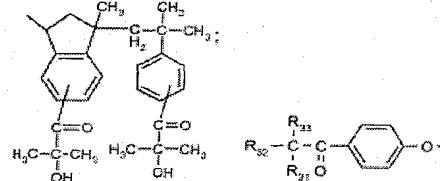
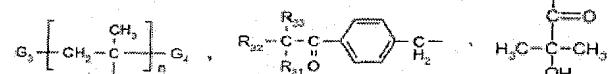
, em que

R₂₉ é hidrogênio ou C₁-C₁₈-alcóxi;

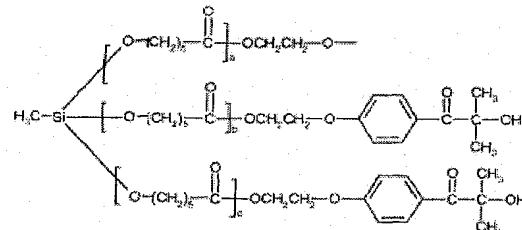
R₃₀ é hidrogênio, C₁-C₁₈-alquila, C₁-C₁₂-hidróxialquila, C₁-C₁₈-alcóxi, -OCH₂CH₂-OR⁴⁷, morfolino, C₁-C₁₈-alquila-S-, um grupo H₂C=CH-,



5 H₂C=C(CH₃)-,



OU

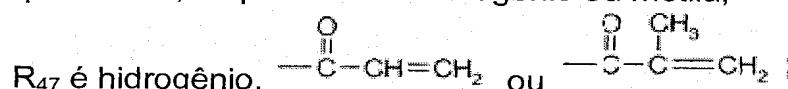


a, b e c são 1-3;

n é 2-10;

G3 e G4 são, independentemente um do outro, grupos terminais

10 da estrutura polimérica, de preferência hidrogênio ou metila;



R₄₇ é hidrogênio, -C=CH=CH₂ ou -C=CH-CH₃;

R₃₁ é hidróxi, C₁-C₁₆-alcóxi, morfolino, dimetilamino ou -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆-alquila;

ccs R₃₂ e R₃₃ são, independentemente um do outro, hidrogênio, C₁-

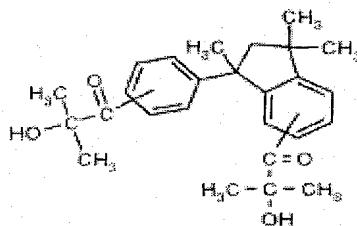
15 C₆-alquila, C₁-C₁₆-alcóxi ou -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆-alquila; ou fenila ou benzila não substituída; ou fenila ou benzila substituída por C₁-C₁₂-alquila; ou R₃₂ e R₃₃, junto com o átomo de carbono ao qual eles estão presos, formam um anel de ciclo-hexila;

m é 1-20, contanto que R₃₁, R₃₂ e R₃₃ todos juntos não sejam C₁-

20 C₁₆-alcóxi ou -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆-alquila.

Por exemplo, α -hidróxicicloalquil fenil cetonas ou α -hidróxialquil

fenil cetonas tais como, por exemplo, 2-hidróxi-2-metil-1-fenil-propanona (DAROCUR® 1173), 1-hidróxi-ciclo-hexil-fenil-cetona (IRGACURE® 184), IRGACURE® 500 (uma mistura de IRGACURE® 184 com benzofenona), 1-(4-dodecilbenzoil)-1-hidróxi-1-metil-etano, 1-(4-isopropilbenzoil)-1-hidróxi-1-metil-etano, 1-[4-(2-hidróxietóxi)-fenil]-2-hidróxi-2-metil-1-propan-1-ona (IRGACURE® 2959); 2-hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-benzil]-2-metil-propan-1-ona (IRGACURE® 127); 2-Benzil-1-(3,4-dimetóxi-fenil)-2-dimetilamino-butan-1-ona; 2-Hidróxi-1-{4-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenóxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona,

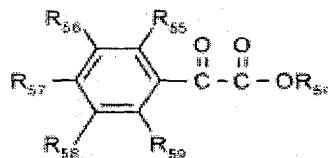


10 ESACURE KIP and ONE fornecido pela Fratelli Lamberti,

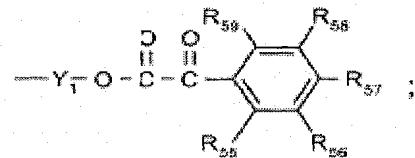
2-hidróxi-1-{1-[4-(2-hidróxi-2-metil-propionil)-fenil]-1,3,3-trimetil-indan-5-il}-2-metil-propan-1-ona, CG42-1118, dialcóxiacetofenonas, (-hidróxi-ou (-aminoacetofenonas, por exemplo, (4-metiltiobenzoil)-1-metil-1-morfolinoetano (IRGACURE® 907), (4-morfolinobenzoil)-1-benzil-1-dimetilaminopropano (IRGACURE® 369), (4-morfolinobenzoil)-1-(4-metilbenzil)-1-dimetilaminopropano (IRGACURE® 379), (4-(2-hidróxietil)aminobenzoil)-1-benzil-1-dimetilaminopropano), 2-benzil-2-dimetilamino-1-(3,4-dimetóxifenil) butanona-1; 4-aroil-1,3-dioxolanos, alquil éteres de benzoína e benzil cetais, por exemplo, dimetil benzil cetal, ésteres fenilgioxálicos e derivados dos mesmos, por exemplo, 2-(2-hidróxi-etóxi)-etil éster de ácido oxo-fenil-acético, ésteres fenilgioxálicos diméricos, por exemplo, 1-metil-2-[2-(2-oxo-2-fenil-acetóxi)-propóxi]-etil éster de ácido oxo-fenil-acético (IRGACURE® 754); ésteres de oxima, por exemplo, 1-[4-(feniltio)fenil]-2-(O-benzoiloxima) de 1,2-octanodiona (IRGACURE® OXE01), 1-[9-etyl-6-(2-metilenzoil)-9H-carbazol-3-il]-1-(O-acetiloxima) de etanona (IRGACURE® OXE02), 9-oxo-2-(O-acetiloxima) de 9H-tioxanteno-2-carboxaldeído, perésteres, por exemplo, perésteres tetracarboxílicos de benzofenona conforme descrito, por exemplo, na patente EP 126541, óxidos de monoacil fosfina, por exemplo, óxido de (2,4,6-trimetilbenzoil)difenilfosfina

(DAROCUR® TPO), etil éster de ácido (2,4,6 trimetilbenzoil fenil) fosfínico; óxidos de bisacilfosfina, por exemplo, óxido de bis(2,6-dimetóxi-benzoil)-(2,4,4-trimetil-pentil)fosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina (IRGACURE® 819), óxido bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-2,4-dipentóxifenilfosfina, óxidos de trisacilfosfina, halometiltriazinas, por exemplo, 2-[2-(4-metóxi-fenil)-vinil]-4,6-bis-tricloroetil-[1,3,5]triazina, 2-(4-metóxi-fenil)-4,6-bis-triclorometil-[1,3,5]triazina, 2-(3,4-dimetóxi-fenil)-4,6-bis-triclorometil-[1,3,5]triazina, 2-metil-4,6-bis-triclorometil-[1,3,5]triazina, sistemas coiniciadores de hexa-arylbisimidazol, por exemplo, orto-cloro-hexafenil-bisimidazola combinada com 2-mercaptopbenztiazola, compostos de ferrocênio ou titanocenos, por exemplo, bis(ciclopentadienil)-bis(2,6-difluoro-3-pirril-fenil)titânio (IRGACURE® 784). Ainda, compostos de borato podem ser usados como coiniciadores.

Fenilgioxalatos da fórmula:



em que



R₅₄ é hidrogênio, C₁-C₁₂-alquila ou

15

20

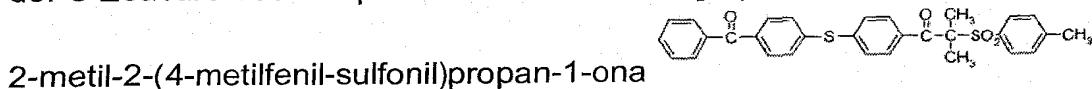
R₅₅, R₅₆, R₅₇, R₅₈ e R₅₉ são, independentemente uns dos outros, hidrogênio, C₁-C₁₂-alquila não substituída ou C₁-C₁₂-alquila substituída por OH, C₁-C₄-alcóxi, fenila, naftila, halogênio ou CN; em que a cadeia alquila é opcionalmente interrompida por um ou mais átomos de oxigênio; ou R₅₅, R₅₆, R₅₇, R₅₈ e R₅₉ são, independentemente uns dos outros, C₁-C₄-alcóxi, C₁-C₄-alquiltio ou NR₅₂R₅₃;

25

R₅₂ e R₅₃ são, independentemente uns dos outros, hidrogênio, C₁-C₁₂-alquila não substituída ou C₁-C₁₂-alquila substituída por OH ou SH em que a cadeia alquila é opcionalmente interrompida por um a quatro átomos de oxigênio; ou R₅₂ e R₅₃ são, independentemente uns dos outros, C₂-C₁₂-alquenila, ciclopentila, ciclo-hexila, benzila ou fenila; e

Y1 é C₁-C₁₂-alquíleno opcionalmente interrompido por um ou mais átomos de oxigênio.

Um exemplo é 2-[2-(2-oxo-2-fenil-acetóxi)-etóxi]-etil éster de ácido oxo-fenil-acético (IRGACURE® 754). Um outro exemplo de um fotoiniciador é Esacure 1001 disponível da Lamberti: 1-[4-(4-benzoilfenil-sulfanil)fenil]-



10 As composições fotopolimerizáveis geralmente compreendem 0,05 a 20% em peso, de preferência 0,01 a 10% em peso, em particular 0,01 a 8% em peso do fotoiniciador, baseado na composição sólida. A quantidade refere-se à soma de todos os fotoiniciadores adicionados, se misturas de iniciadores são empregadas.

15 Além do fotoiniciador, as misturas fotopolimerizáveis podem compreender vários aditivos. Exemplos dos mesmos incluem inibidores térmicos, estabilizantes de luz, branqueadores ópticos, enchedores e pigmentos, bem como pigmentos brancos e coloridos, corantes, agentes antiestática, promotores de adesão, agentes de umedecimento, auxiliares de fluxo, lubrificantes, ceras, agentes antiadesivo, dispersantes, emulsificantes, antioxidantes; enchedores, por exemplo, talco, gesso, ácido silícico, rutilo, negro-de-carvão, óxido de zinco, óxidos de ferro; aceleradores de reação, espessantes, agentes de revestimento, antiespumantes e outros adjuvantes comuns, por exemplo, em tecnologia de verniz, tinta e revestimento.

20 Para acelerar a fotopolimerização, é possível adicionar aminas como aditivos, por exemplo, trietanolamina, N-metildietanolamina, etil-p-dimetilaminobenzoato, benzoato de 2-(dimetilamino)etila, 2-etyl-hexil-p-dimetilaminobenzoato, octil-para-N,N-dimetilaminobenzoato, N-(2-hidróxietil)-N-metil-para-toluidina ou cetona de Michler. A ação das aminas pode ser intensificada através da adição de cetonas aromáticas do tipo benzofenona. Exemplos de aminas as quais podem ser usadas como removedores de oxigênio são N,N-dialquilanilinas substituídas, conforme é descrito na patente 25 EP339841. Outros aceleradores, coiniciadores e auto-oxidantes são tióis, tioéteres, dissulfetos, sais de fosfônio, óxidos de fosfina ou fosfinas conforme descrito, por exemplo, na patente EP438123, no GB2180358 e no JP Ko-

kai Hei 6-68309.

A fotopolimerização também pode ser acelerada através da adição de outros fotossensibilizantes ou coiniciadores (como aditivos) os quais desviam ou ampliam a sensibilidade espectral. Esses são, em particular, 5 compostos aromáticos, por exemplo, benzofenona e derivados da mesma, tioxantona e derivados da mesma, antraquinona e derivados da mesma, cumarina e fenotiazina e derivados das mesmas e também 3-(aroilmetíleno)tiiazolininas, rodanina, canforquinona, mas também eosina, rodamina, eritrosina, xanteno, tioxanteno, acridina, por exemplo, 9-fenilacridina, 1,7-bis(9-acridinil)heptano, 1,5-bis(9-acridinil)pentano, corantes de cianina e merocianina.

Como fotossensibilizantes, também é possível, por exemplo, considerar as aminas fornecidas acima.

15 Exemplos de sensibilizantes adequados são descritos no WO06/008251, página 36, linha 30 a página 38, linha 8, a descrição do qual é incorporada aqui por referência.

Aglutinantes também podem ser adicionados às novas composições. Isso é particularmente expediente quando os compostos fotopolimerizáveis são substâncias líquidas ou viscosas. A quantidade de aglutinante 20 pode, por exemplo, ser de 2-98%, de preferência 5-95% e especialmente 20-90% em peso com relação ao teor total de sólidos. A escolha do aglutinante é feita dependendo do campo de aplicação e das propriedades requeridas para esse campo, tal como a capacidade de desenvolvimento em sistemas de solvente aquosos e orgânicos, adesão a substratos e sensibilidade ao 25 oxigênio.

Exemplos de aglutinantes adequados são polímeros tendo um peso molecular de cerca de 2.000 a 2.000.000, de preferência 5.000 a 1.000.000.

30 Exemplos de aglutinantes passíveis de desenvolvimento com álcali são polímeros acrílicos tendo função ácido carboxílico como um grupo pendente, tais como copolímeros convencionalmente conhecidos obtidos através de copolimerização de um ácido carboxílico etenicamente insatura-

do, tais como ácido (met)acrílico, ácido 2-carbóxietil (met)acrílico, ácido 2-carbóxipropil (met)acrílico, ácido itacônico, ácido crotônico, ácido maleico, ácido fumárico e mono(met)acrilato de ω -carbóxipolicaprolactona, com um ou mais monômeros selecionados de ésteres de ácido (met)acrílico, tais como 5 metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, propil (met)acrilato, butil (met)acrilato, benzil (met)acrilato, 2-etyl-hexil (met)acrilato, hidróxietil (met)acrilato, hidróxipropil (met)acrilato, glicerol mono(met)acrilato, triciclo[5.2.1.0^{2.6}]decan-8-il (met)acrilato, glicidil (met)acrilato, 2-metilglicidil (met)acrilato, 3,4-epoxibutil (met)acrilato, 6,7-epóxi-heptil (met)acrilato, N,N-10 dimetilaminoetil (met)acrilato, N,N-dietilaminoetil (met)acrilato, N,N-dietilaminoetil (met)acrilato, N,N-dimetilaminopropil (met)acrilato; compostos aromáticos de vinila, tais como estireno, α -metilestireno, viniltolueno, p-cloroestireno, vinilbenzil glicidil éter, 4-vinilpiridina; compostos insaturados do tipo amida, (met)acrilamida, diacetona acrilamida, N-metilolacrilamida, N-15 butóximetacrilamida N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetilaminopropil (met)acrilamida; e compostos do tipo poliolefina, tais como butadieno, isopreno, cloropreno e semelhantes; metacrilonitrilo, metil isopropenil cetona, succinato de mono-2-[(met)acriolóxi]etila, N-fenilmaleimida, anidrido maleico, acetato de vinila, propionato de vinila, pivalato de vinila, vinilpirrolidona, 20 N,N-dimetilaminoetil vinil éter, dialilamina, macro-monômero de poliestireno ou macro-monômero de polimetil (met)acrilato.

Exemplos de copolímeros são copolímeros de acrilatos e metacrilatos com ácido acrílico ou ácido metacrílico e com estireno e estireno substituído, resinas fenólicas, por exemplo, novolac, (poli)hidróxiestireno e 25 copolímeros de hidróxiestireno com alquil acrilatos, ácido acrílico e/ou ácido metacrílico. Exemplos preferíveis de copolímeros são copolímeros de metil metacrilato/ácido metacrílico, copolímeros de benzil metacrilato/ácido metacrílico, copolímero de metil metacrilato/etil acrilato/ácido metacrílico, copolímeros de benzil metacrilato/ácido metacrílico/estireno, copolímeros de benzil metacrilato/ácido metacrílico/hidróxietil metacrilato, copolímeros de metil metacrilato/butil metacrilato/ácido metacrílico/estireno, copolímeros de metil metacrilato/benzil metacrilato/ácido metacrílico/hidróxifenil metacrilato. Exem- 30

• plos de polímeros aglutinantes passíveis de desenvolvimento em solvente
são poli(alquil metacrilatos), poli(alquil acrilatos), poli(benzilmetacrilato-co-
hidroxietilmetacrilato-co-ácido metacrílico), poli(benzilmetacrilato-co-ácido
metacrílico); ésteres de celulose e éteres de celulose, tais como acetato de
5 celulose, acetobutirato de celulose, metilcelulose, etilcelulose; polivinilbutiral,
polivinilformal, borracha ciclizada, poliéteres, tais como óxido de polietileno,
óxido de polipropileno e politetra-hidrofurano; poliestireno, policarbonato,
poliuretano, poliolefinas cloradas, cloreto de polivinila, copolímeros de clore-
10 to de vinila/vinilideno, copolímeros de cloreto de vinilideno com acrilonitrilo,
metil metacrilato e acetato de vinila, acetato de polivinila, copo-
li(etileno/acetato de vinila), polímeros tais como policaprolactame e po-
li(hexametileno adipamida) e poliésteres, tais como tereftalato de (po-
li)etileno glicol e succinato de (poli)hexametileno glicol e resinas aglutinantes
de poli-imida.

15 A resina aglutinante de polimida pode ser uma poli-imida solúvel
em solvente ou um precursor de poli-imida, por exemplo, um ácido (po-
li)âmico.

20 Interessante é uma composição fotopolimerizável compreendendo,
como polímero aglutinante, um copolímero de ácido metacrílico e meta-
crlato. Interessante ainda são componentes aglutinantes poliméricos con-
forme descrito, por exemplo, no JP 10-171119-A.

Composições "de cura dupla" ou "duplamente curáveis" também
podem ser usadas no presente pedido.

25 As composições anteriores são eficientemente curadas através
de feixe de elétrons ou na presença de fotoiniciadores de radical livre quan-
do irradiadas com ondas eletromagnéticas.

30 Particularmente adequadas para a cura e conversão rápida a um
estado sólido são composições compreendendo um ou vários monômeros e
oligômeros sensíveis à polimerização catiônica, tais como resinas de epóxi,
glicidil éteres, vinil éteres, oxetanos ou outros monômeros e oligômeros que
serão homopolimerizados ou copolimerizados em um sistema curável catiô-
nico.

Composições correspondentes compreendem, como componente polimerizável, por exemplo, resinas e compostos que podem ser cationicamente polimerizados por cátions contendo alquila ou arila ou por prótons. Exemplos dos mesmos incluem éteres cílicos, especialmente epóxidos e oxetanos e também vinil éteres e compostos contendo hidróxi. Compostos de lactona e tioéteres cílicos, bem como vinil tioéteres, também podem ser usados. Outros exemplos incluem aminoplásticos e resinas de resola fenólicas. Essas são, especialmente, resinas de melamina, ureia, epóxi, fenólicas, acrílicas, de poliéster e alquídeo, mas especialmente misturas de resinas acrílicas, de poliéster ou alquídeo com uma resina de melamina. Essas incluem também resinas de revestimento de superfície modificado tais como, por exemplo, resinas de poliéster e alquídeo acrílico-modificadas. Exemplos de tipos individuais de resinas que são incluídas sob os termos resinas acrílicas, de poliéster e alquídeo são descritos, por exemplo, em Wagner, Sarx/Lackkunstharze (Munique, 1971), páginas 86 a 123 e 229 a 238 ou em Ullmann/Encyclopädie der techn. Chemie, 4^a edição, volume 15 (1978), páginas 613 a 628 ou Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1991, Vol. 18, 360 ff., Vol. A19, 371 ff.. O revestimento de superfície compreende, de preferência, uma resina de amino. Exemplos da mesma incluem resinas de melamina, ureia, guanidina e biuret eterificadas e não eterificadas. De importância especial é a catálise ácida para a cura de revestimentos de superfície compreendendo resinas de amino eterificadas tais como, por exemplo, resinas de melamina butiladas ou metiladas, (N-metoximetil- ou N-butoximetil-melamina) ou glicourilas metiladas/butiladas.

É possível, por exemplo, usar todos os epóxidos comuns, tais como resinas de epóxi aromáticas, alifáticas ou cicloalifáticas. Essas são compostos tendo pelo menos um, de preferência pelo menos dois grupos epóxi na molécula. Exemplos dos mesmos são os glicidil éteres e β-metil glicidil éteres de dióis ou polióis alifáticos ou cicloalifáticos, por exemplo, aqueles de etileno glicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, dietileno glicol, polietileno glicol, polipropileno glicol, glicerol, trimetilolpropeno ou 1,4-dimetilolciclo-hexano ou de 2,2-bis(4-hidróxiciclo-hexil)propano e

1 N,N-bis(2-hidroxietil)anilina; os glicidil éteres de di- e poli-fenóis, por exemplo, de resorcinol, de 4,4'-di-hidroxifenil-2,2-propano, de novolacs ou de 1,1,2,2-tetraquis(4-hidróxifenil)etano. Exemplos dos mesmos incluem fenil glicidil éter, p-terc-butil glicidil éter, o-icresil glicidil éter, politetrahidrofurano 5 glicidil éter, n-butil glicidil éter, 2-etyl-hexilglicidiléter, C_{12/15}alquil glicidil éter e ciclo-hexanodimetanol diglicidil éter. Outros exemplos incluem compostos de N-glicidila, por exemplo, os compostos de glicidila de etilenoureia, 1,3-propilenoureia ou 5-dimetil-hidantoína ou de 4,4'-metileno-5,5'-tetrametildihidantoína ou compostos tal como isocianurato de triglicidila.

10 Outros exemplos de componentes de glicidil éter que são usados nessas formulações são, por exemplo, glicidil éteres de fenóis poli-hídricos obtidos através da reação de fenóis poli-hídricos com um excesso de cloroidrina tais como, por exemplo, epicloroidrina (por exemplo, glicidil éteres de 2,2-bis(2,3-epóxipropoxifenol)propano. Outros exemplos de epóxidos de glicidil éter que podem ser usados com relação à presente invenção 15 são descritos, por exemplo, na US3018262 e em "Handbook of Epoxy Resins" por Lee e Neville, McGraw-Hill Book Co., New York (1967).

Há também um grande número de epóxidos de glicidil éter comercialmente disponíveis que são adequados como componente tais como, 20 por exemplo, glicidil metacrilato, diglicidil éteres de bisfenol A, por exemplo, aqueles obtidos sob as marcas comerciais EPON 828, EPON 825, EPON 1004 e EPON 1010 (Shell); DER-331, DER-332 e DER-334 (Dow Chemical); 1,4-butanodiol diglicidil éteres de fenolformaldeído novolac, por exemplo, DEN-431, DEN-438 (Dow Chemical); e resorcinol diglicidil éteres; alquil glicidil éter tais como, por exemplo, C₈-C₁₀glicidil éteres, por exemplo, HELOXY 25 Modifier 7, C₁₂-C₁₄glicidil éteres, por exemplo, HELOXY Modifier 8, butil glicidil éteres, por exemplo, HELOXY Modifier 61, cresil glicidil éteres, por exemplo, HELOXY Modifier 62, p-terc-butilfenil glicidil éteres, por exemplo, HELOXY Modifier 65, glicidil éteres polifuncionais, tais como diglicidil éteres 30 de 1,4-butanodiol, por exemplo, HELOXY Modifier 67, diglicidil éteres de neopentil glicol, por exemplo, HELOXY Modifier 68, diglicidil éteres de ciclohexanodimetanol, por exemplo, HELOXY Modifier 107, trimetiloletano triglici-

dil éteres, por exemplo, HELOXY Modifier 44, trimetilolpropano triglicidil éteres, por exemplo, HELOXY Modifier 48, poliglicidil éteres de álcoois alifáticos, por exemplo, HELOXY Modifier 84 (todos os glicidil éteres HELOXY são obtiníveis da Shell).

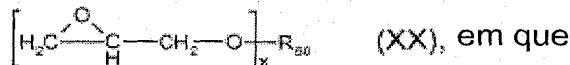
5 Também adequados são os glicidil éteres que compreendem copolímeros de ésteres acrílicos tais como, por exemplo, metacrilato de esti-reno-glicidila ou metacrilato de metila-acrilato de glicidila. Exemplos dos mesmos incluem estireno/metacrilato de glicidila a 1:1, metacrilato de metila/acrilato de glicidila a 1:1, metacrilato de metila/acrilato de etila/metacrilato de glicidila a 62,5:24:13,5.

10 Os polímeros dos compostos de glicidil éter podem, por exemplo, também compreender outras funcionalidades, contanto que essas não prejudiquem a cura catiônica.

15 Outros compostos de glicidil éter adequados que estão comerci- almente disponíveis são resinas de glicidil éter novolac sólidas e líquidas polifuncionais, por exemplo, PY 307, EPN 1179, EPN 1180, EPN 1182 e ECN 9699.

20 Deve ser entendido que misturas de diferentes compostos de glicidil éter podem também ser usados como componente.

25 Os glicidil éteres são, por exemplo, compostos de fórmula XX:



em que:

x é um número de 1 a 6; e

R_{50} é um radical alquila ou arila mono- a hexavalente.

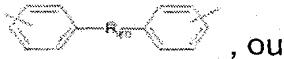
25 Preferência é dada, por exemplo, a compostos de glicidil éter de fórmula XX em que:

x é o número 1, 2 ou 3; e

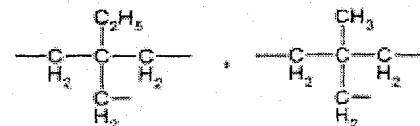
R_{50} quando x = 1, é $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alquila não substituída ou substituída por fenila, naftila, antracila, bifenilila, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ alquila ou $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ alquila interrom- pida por um ou mais átomos de oxigênio ou

30 R_{50} quando x = 2, é 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ cicloalquíleno, $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ alquíleno não substituído ou halo-substituído, $\text{C}_2\text{-C}_{10}$

4 C₄₀alquíleno interrompido por um ou mais átomos de oxigênio ou um grupo

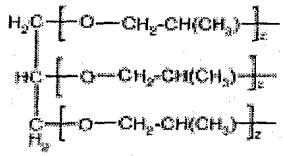


, ou

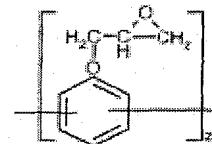


ou

R₅₀ quando x = 3, é um radical



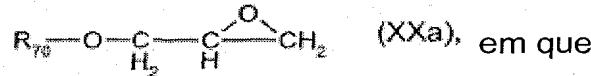
5 z é um número de 1 a 10; e



R₆₀ é C₁-C₂₀alquíleno, oxigênio ou

Os glicidil éteres (a1) são, por exemplo, compostos de fórmula

XXa:



(XXa), em que

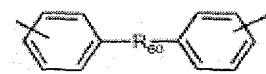
10 R₇₀ é C₁-C₁₂alquila não substituída ou substituída por fenila; naf-

tila; antracila; bifenilila; C₁-C₂₀alquila, C₂-C₂₀alquila interrompida por um ou

mais átomos de oxigênio; ou um grupo de fórmula $\text{H}_2\text{C}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_{50}$;

R₅₀ é fenileno, C₁-C₂₀alquíleno, C₂-C₂₀alquíleno interrompido por

um ou mais átomos de oxigênio ou um grupo

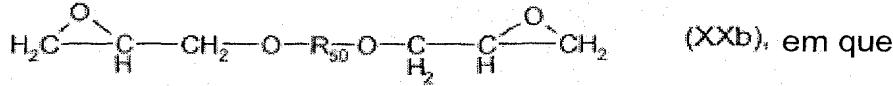


; e

R₆₀ é C₁-C₂₀alquíleno ou oxigênio.

15 é C₁-C₂₀alquíleno ou oxigênio.

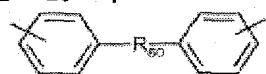
Preferência é dada ao compostos de glicidil éter de fórmula XXb:



(XXb), em que

R₅₀ é fenileno, C₁-C₂₀alquíleno, C₂-C₂₀alquíleno interrompido por

um ou mais átomos de oxigênio ou um grupo



; e

R₆₀ é C₁-C₂₀alquíleno ou oxigênio.

20 Outros exemplos para componente polimerizável são poliglicidil

éteres e poli(β -metilglicidil) éteres obtêíveis através da reação de um composto contendo pelo menos dois grupos hidróxi alcoólicos e/ou fenólicos livres por molécula com a epicloro-hidrina apropriada sob condições alcalinas ou, alternativamente, na presença de um catalisador ácido com subsequente tratamento com álcali. Misturas de diferentes polióis também podem ser usados.

Tais éteres podem ser preparados com poli(epicloro-hidrina) a partir de álcoois acíclicos, tais como etileno glicol, dietileno glicol e poli(oxietileno) glicóis superiores, propano-1,2-diol e poli(oxipropileno) glicóis, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, poli(oxitetrametileno) glicóis, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,4,6-triol, glicerol, 1,1,1-trimetilol-propano, pentaeritritol e sorbitol, a partir álcoois cicloalifáticos, tais como resorcitol, quinitol, bis(4-hidroxiciclo-hexil)metano, 2,2-bis(4-hidroxiciclo-hexil)propano e 1,1-bis-(hidroximetil)ciclo-hex-3-eno e de álcoois tendo núcleos aromáticos, tais como N,N-bis(2-hidróxietil)anilina e p,p'-bis(2-hidróxietilamino)difenilmetano. Eles também podem ser preparados a partir de fenóis mononucleares, tais como resorcinol e hidroquinona e fenóis polinucleares, tais como bis(4-hidróxifenil)metano, 4,4-di-hidróxidifenila, bis(4-hidróxifenil)sulfona, 1,1,2,2-tetraquis(4-hidróxifenil)etano, 2,2-bis(4-hidróxifenil)-propano (bisfenol A) e 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidróxifenil)propano.

Outros compostos de hidróxi adequados para o preparo de poliglicidil éteres e poli(β -metilglicidil) éteres são as novolacs obtêíveis através de condensação de aldeídos, tais como formaldeído, acetaldeído, cloral e furfural, com fenóis tais como, por exemplo, fenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, 3,5-dimetilfenol, 4-clorofenol e 4-terc-butilfenol.

Compostos de poli(N-glicidila) podem ser obtidos, por exemplo, através de de-hidrocloração dos produtos da reação de epicloroidrina com aminas contendo pelo menos dois átomos de amino-hidrogênio, tais como anilina, n-butilamina, bis(4-aminofenil)metano, bis(4-aminofenil)-propano, bis(4-metilaminofenil)metano e bis(4-aminofenil) éter, sulfona e sulfóxido. Outros compostos de poli(N-glicidila) adequados incluem isocianurato de

triglicidila e derivados de N,N'-diglicidila de alquilenoureias cíclicas, tais como etilenoureia e 1,3-propilenoureia e hidantoínas tal como, por exemplo, 5,5-dimetil-hidantoína.

5 Compostos de poli(S-glicidila) também são adequados. Exemplos dos mesmos incluem derivados de di-S-glicidila de ditióis, tais como etano-1,2-ditiol e bis(4-mercaptometilfenil) éter.

10 Também podem ser levadas em consideração resinas de epóxi nas quais os grupos glicidila ou grupos β -metil glicidila são ligados a heteroátomos de diferentes tipos, por exemplo, o derivado de N,N,O-triglicidila de 4-aminofenol, o glicidil éter/glicidil éster de ácido salicílico ou ácido p-hidróxibenzóico, N-glicidil-N'-(2-glicidilóxipropil)-5,5-dimetil-hidantoína e 2-glicidilóxi-1,3-bis(5,5-dimetil-1-glicidil-hidantoína-3-il)propano.

15 Preferência é dada aos diglicidil éteres de bisfenóis. Exemplos dos mesmos incluem diglicidil éteres de bisfenol A, por exemplo, ARALDIT GY 250, diglicidil éteres de bisfenol F e diglicidil éteres de bisfenol S. Preferência especial é dada aos diglicidil éteres de bisfenol A.

20 Outros compostos de glicidila de importância técnica são os glicidil ésteres de ácido carboxílico, especialmente ácidos di- e policarboxílicos. Exemplos dos mesmos são os glicidil ésteres de ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaíco, ácido sebálico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido tetra- e hexa-hidroftálico, ácido isoftálico ou ácido trimelítico ou de ácidos graxos dimerizados.

25 Exemplos de poliepóxidos que não são compostos de glicidila são os epóxidos de vinil-ciclo-hexano e diciclopentadieno, 3-(3',4'-epóxiciclohexil)-8,9-epóxi-2,4-dioxaspiro-[5.5]undecano, os 3',4'-epóxiciclo-hexil-metil ésteres de ácido 3,4-epóxiciclo-hexanocarboxílico, (3,4-epóxiciclo-hexil-metil 3,4-epóxiciclo-hexanocarboxilato), epóxido de butadieno ou diepóxido de isopreno, derivados de ácido linoleico epoxidado ou polibutadieno epoxidado.

30 Outros compostos de epóxi adequados são, por exemplo, monóxido de limoneno, óleo de soja epoxidado, resinas de epóxi de bisfenol-A e bisfenol-F tais como, por exemplo, Araldit^U GY 250 (A), ARALDIT^U GY 282

(F), ARALDIT[®] GY 285 (F)) e siloxanos fotocuráveis que contêm grupos epóxi.

Outros componentes reticuláveis ou cationicamente polimerizáveis adequados podem ser encontrados, por exemplo, também na 5 US 3117099, US 4299938 e US 4339567.

Do grupo de epóxidos alifáticos são especialmente adequados os epóxidos de α -olefina monofuncionais tendo uma cadeia não ramificada consistindo em 10, 12, 14 ou 16 átomos de carbono.

Em virtude do fato de, hoje em dia, um grande número de diferentes compostos de epóxi estar comercialmente disponível, as propriedades do aglutinante podem variar amplamente. Uma possível variação, por exemplo, dependendo do uso pretendido da composição, é o uso de misturas de diferentes compostos de epóxi e a adição de flexibilizantes e diluentes reativos.

As resinas de epóxi podem ser diluídas com um solvente para facilitar a aplicação, por exemplo, quando a aplicação é realizada através de pulverização, mas o composto de epóxi é, de preferência, usado em um estado sem solvente. Resinas que são viscosas a sólidas em temperatura ambiente podem ser aplicadas quentes.

Também adequados como componentes reticuláveis são todos os vinil éteres comuns, tais como vinil éteres aromáticos, alifáticos e cicloalifáticos e também vinil éteres contendo silício. Esses são compostos tendo pelo menos um, de preferência pelo menos dois grupos vinil éter na molécula. Exemplos de vinil éteres adequados para uso nas composições de acordo com a invenção incluem trietileno glicol divinil éter, 1,4-ciclohexanodimetanol divinil éter, 4-hidróxibutil vinil éter, o propenil éter de carbonato de propileno, dodecil vinil éter, terc-butil vinil éter, terc-amil vinil éter, ciclo-hexil vinil éter, 2-etyl-hexil vinil éter, monovinil éter de etileno glicol, butanodiol monovinil éter, hexanodiol monovinil éter, 1,4-ciclohexanodimethanol monovinil éter, dietileno glicol monovinil éter, etileno glicol divinil éter, etileno glicol butilvinil éter, butano-1,4-diol divinil éter, hexanodiol divinil éter, dietileno glicol divinil éter, trietileno glicol divinil éter, trietileno gli-

col metilvinil éter, tetraetileno glicol divinil éter, pluriol-E-200 divinil éter, poli-tetra-hidrofurano divinil éter-290, trimetilolpropano trivinil éter, dipropileno glicol divinil éter, octadecil vinil éter, metil éster de ácido (4-ciclo-hexil-metilenóxieteno)-glutárico e éster de ácido (4-butóxieteno)-iso-ftálico.

5 Exemplos de compostos contendo hidróxi incluem poliéster polióis tais como, por exemplo, policaprolactonas ou poliéster adipato polióis, glicóis e poliéter polióis, óleo de mamona, resinas de vinila e acrílicas hidróxi-funcionais, ésteres de celulose, tal como butirato de acetato de celulose e resinas de fenóxi.

10 Outras formulações cationicamente curáveis podem ser encontradas, por exemplo, na patente EP 119425.

Como componente reticulável, preferência é dada a epóxidos cicloalifáticos ou epóxidos baseados em bisfenol A.

15 Consequentemente, a composição contém pelo menos um composto selecionado do grupo de compostos de epóxi cicloalifáticos, glicidil éteres, compostos de oxetano, vinil éteres, resinas de melamina reticuláveis com ácido, compostos de hidróximetileno reticuláveis com ácido e compostos de alcóxi-metileno reticuláveis com ácido.

20 Se desejado a composição também pode contém componentes polimerizáveis por radical livre, tais como monômeros, oligômeros ou polímeros etilenicamente insaturados.

Também é possível usar compostos que podem ser reticulados igualmente por radical livre e cationicamente. Tais compostos contêm, por exemplo, um grupo vinila e um grupo epóxi cicloalifático. Exemplos dos 25 mesmos são descritos no JP 2-289611-A e US 6048953.

Misturas de dois ou mais de tais materiais polimerizáveis por radical livre também podem ser usadas.

30 Aglutinantes também podem ser adicionados às composições, esses sendo especialmente vantajosos quando os compostos fotopolimerizáveis são líquidos ou substâncias viscosas. A quantidade de aglutinante pode ser, por exemplo, de 5 a 95% em peso, de preferência de 10 a 90% em peso e, especialmente, de 40 a 90% em peso, baseado nos sólidos totais.

Os compostos insaturados podem também ser usados em mistura com componentes de formação de filme não fotopolimerizáveis.

As resinas de alquídeo usadas como componente reticulável contêm um grande número de compostos alifáticos insaturados, pelo menos 5 alguns dos quais são poliinsaturados. Os compostos alifáticos insaturados usados de preferência para o preparo dessas resinas de alquídeo são ácidos monocarboxílicos alifáticos insaturados, especialmente ácidos monocarboxílicos alifáticos poliinsaturados.

Exemplos de ácidos graxos monoinsaturados são ácido miristoleico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido gadoleico, ácido erúcico e ácido ricinoleico. De preferência, ácidos graxos contendo ligações duplas conjugadas, tais como ácido graxo de óleo de mamona deidrogenado e/ou ácido graxo de óleo de pinho, são usados. Outros ácidos monocarboxílicos adequados incluem ácido tetrahidrobenzóico e ácido abiético hidrogenado ou 15 não hidrogenado ou os isômeros dos mesmos. Se desejado, o ácido monocarboxílico em questão pode ser usado totalmente ou parcialmente na forma de um triglicerídeo, por exemplo, como óleo vegetal, no preparo da resina de alquídeo. Se desejado, misturas de dois ou mais de tais ácidos monocarboxílicos ou triglicerídeos podem ser usados, opcionalmente na presença de 20 um ou mais ácidos monocarboxílicos saturados, (ciclo)alifáticos ou aromáticos, por exemplo, ácido piválico, ácido 2-etyl-hexanóico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido 4-terc-butil-benzóico, ácido ciclopantanocarboxílico, ácido naftênico, ácido ciclo-hexanocarboxílico, ácido 2,4-dimetilbenzóico, ácido 2-metilbenzóico e ácido benzóico.

25 Se desejado, ácidos policarboxílicos também podem ser incorporados na resina de alquídeo, tais como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 5-terc-butilisoftálico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido succínico, ácido adípico, ácido 2,2,4-trimetilaípico, ácido azelaíco, ácido sebácico, ácidos graxos dimerizados, ácido ciclopentano-1,2-dicarboxílico, ácido ciclo-hexano-1,2-dicarboxílico, ácido 4-metilciclo-hexano-1,2-dicarboxílico, ácido tetrahidroftálico, ácido endometileno-ciclo-hexano-1,2-dicarboxílico, ácido butano-1,2,3,4-tetracarboxílico, ácido endoisopropili-

deno-ciclo-hexano-1,2-dicarboxílico, ácido ciclo-hexano-1,2,4,5-tetracarboxílico e ácido butano-1,2,3,4-tetracarboxílico. Se desejado, o ácido carboxílico em questão pode ser usado como um anidrido ou na forma de um éster, por exemplo, um éster de um álcool tendo de 1 a 4 átomos de carbono.

Além disso, a resina de alquídeo pode ser composta de compostos de hidroxila di- ou poli-valentes.

Exemplos de compostos de hidroxila divalentes adequados são etileno glicol, 1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,12-dodecanodiol, 3-metil-1,5-pantanodiol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexano-diol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol e 2-metil-2-ciclo-hexil-1,3-propanodiol. Exemplos de trióis adequados são glicerol, trimetiloletano e trimetilolpropano. Polióis adequados tendo mais de 3 grupos hidroxila são pentaeritritol, sorbitol e produtos eterificados dos compostos em questão, tais como ditrimetilolpropano e di-, tri- e tetra-pentaeritritol. De preferência, compostos tendo 3 a 12 átomos de carbono, por exemplo, glicerol, pentaeritritol e/ou dipentaeritritol, são usados.

As resinas de alquídeo podem ser obtidas através de esterificação direta dos constituintes, com a opção de que alguns desses componentes podem já ter sido convertidos aos dióis ésteres ou dióis de poliéster. Os ácidos graxos insaturados também podem ser usados na forma de um óleo de secagem, tal como óleo de linhaça, óleo de atum, óleo de mamona hidrogenado, óleo de coco e óleo de coco deidrogenado. A resina de alquídeo final é, então, obtida através de transesterificação com os outros ácidos e dióis adicionados. A transesterificação é, vantajosamente, realizada em uma temperatura na faixa de 115 a 250 °C, opcionalmente na presença de solventes, tais como tolueno e/ou xileno. A reação é, vantajosamente, realizada na presença de uma quantidade catalítica de um catalisador de transesterificação. Exemplos de catalisadores de transesterificação adequados incluem ácidos, tais como ácido p-tolueno-sulfônico, compostos básicos, tal como uma amina ou compostos tais como óxido de cálcio, óxido de zinco, ortotitanato de tetraisopropila, óxido de dibutilestanho e cloreto de trifenilbenzil fosfônio.

Os compostos de vinil éter, acetal e/ou alcoxissilano usados como parte do componente reticulável contêm, de preferência, pelo menos dois grupos vinil éter, acetal e/ou alcoxissilano e têm um peso molecular de 150 ou mais. Esses compostos de vinil éter, acetal e/ou alcoxissilano podem ser 5 obtidos, por exemplo, através da reação de um composto de vinil éter, acetal e/ou alcoxissilano comercialmente disponível contendo um grupo vinil éter, acetal e/ou alcoxissilano e, além disso, um máximo de um grupo funcional amino, epóxi, tiol, isocianato, acrílico, hidreto ou hidroxila com um composto tendo pelo menos dois grupos capazes de reagir com um grupo amino, epóxi, 10 tiol, isocianato, acrílico, hidreto ou hidroxila. Como exemplos dos mesmos podem ser mencionados compostos tendo pelo menos dois grupos epóxi, isocianato e/ou éster ou compostos tendo pelo menos dois grupos etilenicamente insaturados.

Como polimerização polimerizável, preferência é dada a uma 15 composição na qual os compostos de vinil éter, acetal e/ou alcoxissilano são covalentemente ligados à resina de alquídeo através de adição via um grupo reativo, tal como um grupo amino, hidroxila, tiol, anidrido, epóxi e/ou isocianato. Para essa finalidade, os compostos devem ter pelo menos um grupo capaz de formação de um aduto com os grupos reativos presentes na resina 20 de alquídeo.

Para incorporar grupos vinil éter na resina de alquídeo, uso é feito de um composto de viniloxialquila, o grupo alquila do qual é substituído por um grupo reativo, tal como um grupo hidroxila, amino, epóxi ou isocianato, que é capaz de formação de um aduto com um ou mais dos grupos reativos 25 presentes na resina de alquídeo.

Como componente polimerizável, a preferência é dada à composições nas quais a proporção do número de grupos de secagem oxidativa presentes na resina de alquídeo para o número de grupos que são reativos na presença de um ácido está na faixa de 1/10 a 15/1, especialmente de 1/3 30 a 5/1. Ao invés de uma única resina de alquídeo modificada, também é possível usar uma pluralidade de resinas de alquídeo, com uma resina de alquídeo sendo altamente modificada e as outras sendo menos modificadas ou

• não-modificadas.

Exemplos de compostos de vinil éter capazes de serem covalente-
mente ligados à resina de alquídeo são etileno glicol monovinil éter, buta-
nodiol monovinil éter, hexanodiol monovinil éter, trietileno glicol monovinil
5 éter, ciclo-hexanodimetanol monovinil éter, 2-etyl-hexanodiol monovinil éter,
poli-tetra-hidrofurano monovinil éter, tetraetileno glicol monovinil éter, trimet-
ilpropano divinil éter e aminopropil vinil éter.

Adutos podem ser formados, por exemplo, através de reação
dos compostos de vinil éter contendo um grupo hidroxila ou grupo amino
10 com um excesso de um di-isocianato, seguido pela reação desse aduto con-
tendo grupo isocianato livre com os grupos hidroxila livres da resina de al-
quídeo. De preferência, um processo é usado no qual primeiro os grupos
hidroxila livres da resina de alquídeo reagem com um excesso de um poli-
isocianato e, então, os grupos isocianato livres reagem com um composto de
15 vinil éter contendo grupo amino ou contendo grupo hidroxila. Ao invés de um
di-isocianato, também é possível usar um diéster. Transesterificação dos
grupos hidroxila presentes na resina de alquídeo com um excesso de diés-
ter, seguido por transesterificação ou transamidação dos grupos éster res-
tantes com compostos de vinil éter hidróxi-funcionais ou compostos de vinil
20 éter amino-funcionais, respectivamente, proporciona resinas de alquídeo
vinil éter-funcionais. Também é possível incorporar grupos (met)acrilato na
resina de alquídeo durante o preparo da resina de alquídeo, realizando o
preparo na presença de um éster de (met)acrilato hidróxi-funcional, tal como
25 metacrilato de hidróxietila (HEMA) e, então, reação da resina de alquídeo
assim funcionalizada por meio de uma reação de Michael com um composto
contendo grupo vinil éter e um composto contendo grupo amino primário,
seguido por reação, por exemplo, com um composto de isocianato, de forma
a obter um átomo de nitrogênio não-básico.

Um exemplo de tal reação é descrito, por exemplo, no
30 WO99/47617. Esterificação de ácido graxo de ricinina com dipentaeritritol,
seguido por transesterificação dos grupos hidroxila livres com malonato de
dietila e 4-hidroxibutil vinil éter em uma proporção adequada proporciona

uma resina de alquídeo vinil-éter-funcional adequada para uso como componente polimerizável.

Quando componentes polimerizáveis por radical livre são adicionados à formulação de acordo com a invenção, pode ser vantajoso adicionar 5 também um fotoiniciador de radical livre adequado ou uma mistura de tais fotoiniciadores.

Um composto que aumenta a solubilidade do composto catiônica ou cataliticamente polimerizável ou reticulável com ácido em um revelador sob a ação de ácido.

10 As misturas fotopolimerizáveis podem compreender vários aditivos além do fotoiniciador. Exemplos dos mesmos incluem inibidores térmicos, estabilizantes de luz, branqueadores ópticos, enchedores e pigmentos, bem como pigmentos brancos e coloridos, corantes, agentes antiestática, promotores de adesão, agentes de umedecimento, auxiliares de fluxo, lubrificantes, ceras, agentes antiadesivo, dispersantes, emulsificantes, antioxidentes; enchedores, por exemplo, talco, gesso, ácido silícico, rutilo, negro-de-carvão, óxido de zinco, óxidos de ferro; aceleradores de reação, espessantes, agentes de revestimento, antiespumantes e outros adjuvantes comuns, por exemplo, em tecnologia de verniz, tinta e revestimento.

20 A aceleração da fotopolimerização também pode ser realizada adicionando, como outros aditivos, fotossensibilizantes que desviam ou ampliam a sensibilidade espectral. Esses são, especialmente, compostos de carbonila aromáticos tais como, por exemplo, benzofenona, tioxantona e especialmente também isopropiltioxantona, derivados de fenotiazina, antraquinona e derivados de 3-acil-cumarina, terfenilas, estiril cetonas e 3-(aroilmetíleno)-tiazolinas, canforquinona e também corantes de eosina, rodamina e eritrosina e derivados de antraceno tais como, por exemplo, 9-metilantraceno, 9,10-dimetilantraceno, 9,10-dietóxiantraceno, 9,10-dibutilóxiantraceno, 9-metóxiantraceno, 9-antracenometanol, especialmente 9,10-dimetóxi-2-etil-antraceno, 9,10-dibutilóxiantraceno e 9,10-dietóxiantraceno. Outros fotossensibilizantes adequados são mencionados, por exemplo, no WO 98/47046.

Outros exemplos de fotossensibilizantes adequados são divulgados no WO 06/008251, página 36, linha 30 a página 38, linha 8, a descrição da qual é aqui incorporada por referência.

Os sensibilizantes descritos acima são comuns na técnica e são, 5 consequentemente, usados em quantidades comuns na técnica, de preferência em uma concentração de 0,05 a 5%, especialmente em uma concentração de 0,1 a 2%, baseado na composição.

As composições de acordo com a invenção podem, adicionalmente, compreender outros fotoiniciadores (e) tais como, por exemplo, fotoiniciadores catiônicos, formadores fotoácidos e fotoiniciadores de radical livre 10 como coinitiadores em quantidades de 0,01 a 15%, de preferência de 0,1 a 5%.

Também é possível usar compostos doadores de elétrons tais como, por exemplo, compostos doadores de alquil e aril amina, na composição. 15 Tais compostos são, por exemplo, ácido 4-di-metilaminobenzóico, 4-dimetilaminobenzoato de etila, ácido 3-dimetilaminobenzóico, 4-dimetilaminobenzoína, 4-di-metilaminobenzaldeído, 4-dimetilaminobenzonitrilo e 1,2,4-trimetóxibenzeno. Tais compostos doadores são, de preferência, usados em uma concentração de 0,01 a 5 %, especialmente 20 em uma concentração de 0,05 a 0,50 %, baseado na formulação.

Exemplos de fotoiniciadores catiônicos e formadores de ácido são sais de fosfônio, sais de diazônio, sais de piridínio, sais de iodônio tais como, por exemplo, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tolilcumiliódônio, hexafluoroantimonato ou hexafluorofosfato de 4-[(2-hidróxi-25 tetradecilóxi)fenil]feniliódônio (SarCat[®] CD 1012; Sartomer), hexafluorofosfato de tolilcumiliódônio, hexafluorofosfato de 4-isobutilfenil-4'-metilfeniliódônio (IRGACURE[®] 250, Ciba Specialty Chemicals), hexafluorofosfato ou hexafluoroantimonato de 4-octilóxifenil-feniliódônio, hexafluoroantimonato ou hexafluorofosfato de bis(dodecilfenil)iodônio, hexafluorofosfato de bis(4-metilfenil)iodônio, hexafluorofosfato de bis(4-metóxifenil)iodônio, hexafluorofosfato de 4-metilfenil-4'-etóxifeniliódônio, hexafluorofosfato de 4-metilfenil-4'-dodecilfeniliódônio, hexafluorofosfato de 4-metilfenil-4'-fenóxifeniliódônio. De

todos os sais de iodônio mencionados, compostos com outros ânions são, naturalmente, também adequados; outros sais de sulfônio, obtentíveis, por exemplo, sob as marcas comerciais CYRACURE® UVI-6990, CYRACURE® UVI-6974 (Union Carbide), DEGACURE® KI 85 (Degussa), SP-55, SP-150, 5 SP-170 (Asahi Denka), GE UVE 1014 (General Electric), SarCat® KI-85 (= hexafluorofosfato de triaril-sulfônio; Sartomer), SarCat® CD 1010 (= hexafluoroantimonato de triaril-sulfônio misturado; Sartomer); Sar- 10 Cat® CD 1011 (= hexafluorofosfato de triaril-sulfônio misturado; Sartomer); sais de ferrocênio, por exemplo, hexafluorofosfato de (λ^6 -isopropilbenzeno)(λ^5 -ciclopentadienil)-ferro-II, nitrobenzil-sulfonatos, alquil- e aril-N-sulfoniloximidas e outros ésteres de ácido alquil-sulfônico conhecidos, ésteres de ácido haloalquil-sulfônico, 1,2-dissulfonas, sulfonatos de oxima, tosilato de benzoína, tolil-sulfonilóxi-2-hidróxi-2-metil-1-fenil-1-propanona e outras beta-ceto-sulfonas, beta-sulfonil-sulfonas, bis(alquil- 15 sulfonil)diazometano, bis(4-terc-butil-fenil-sulfonil)-diazometano, benzoil-tosil-diazometano, iminossulfonatos e imidossulfonatos e triclorometil-s-triazinas conhecidas e outros compostos contendo grupo haloalquila. Exemplos de outros ácidos foto-latentes adicionais (b1) incluem os exemplos de fotoiniciadores catiônicos e formadores de ácido, conforme fornecido no 20 WO04/074242, página 38, linha 10 a página 41, linha 14, bem como os compostos descritos nos exemplos do WO04/074242, a descrição relevante do qual é incorporada aqui por referência.

Exposição à radiação pode ser seguida por uma etapa de pós-cura térmica.

25 As composições anteriores são eficientemente curadas através de feixe de elétrons ou quando irradiadas com ondas eletromagnéticas na presença de gerados fotoácidos e, em particular, fotoiniciadores catiônicos tais como sais de iônio, em particular sais de sulfônio e iodônio.

Também adequadas para cura e conversão rápidas a um estado 30 sólido são composições compreendendo um ou vários monômeros e oligômeros sensíveis à policondensação catalisada por bases fotolatentes. Bases fotolatentes são, em particular, aminas ou amidinas terciárias foto-latentes.

Exemplos de bases foto-latentes compreendem compostos da fórmula I:

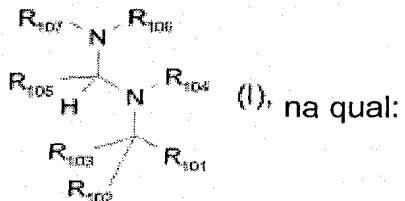
$Z - A$ (I),

em que:

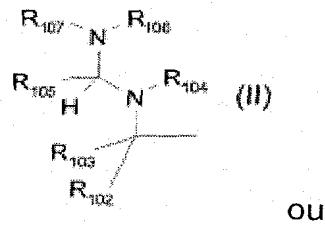
5 Z é um grupo foto-lábil; e

A é um grupo precursor de base de amidina ou amina, covalentemente ligado a Z .

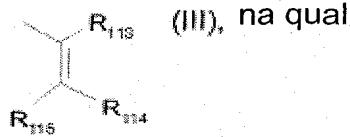
Exemplos de compostos $Z-A$ são compostos de fórmula



10 R_{101} é fenila, bifenila, naftila, antrila ou antraquinonila a qual é não substituída ou substituída por um ou mais dos substituintes C₁-C₄-alquila, C₂-C₄-alquenila, CN, OR₁₁₀, SR₁₁₀, COOR₁₁₂, halogênio ou um substituinte de estrutura (II):



R_{101} é um substituinte de fórmula (III):



15 R_{113} é fenila, bifenila, naftila, antrila ou antraquinonila a qual é não substituída ou substituída por um ou mais dos substituintes C₁-C₄-alquila, C₂-C₄-alquenila, CN, OR₁₁₀, SR₁₁₀, COR₁₁₁, COOR₁₁₂ ou halogênio;

R_{114} é hidrogênio;

R_{115} é hidrogênio ou C₁-C₄-alquila;

20 R_{102} e R_{103} são, independentemente um do outro, hidrogênio ou C₁-C₆-alquila;

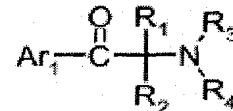
R_{104} e R_{106} juntos formam uma ligação em ponte de C₂-C₆-

alquíleno que é não substituída ou substituída por um ou mais grupos C₁-C₄-alquila; ou

R₁₀₅ e R₁₀₇ juntos formam uma ligação em ponte de C₂-C₆-alquíleno que é não substituída ou substituída por um ou mais grupos C₁-C₄-alquila;

5

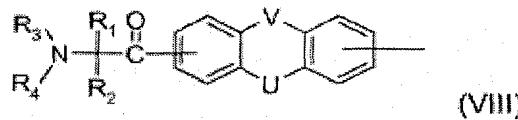
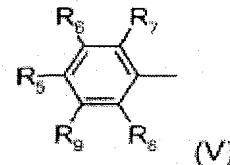
R₁₁₀, R₁₁₁ e R₁₁₂ são, independentemente uns dos outros, hidro-



gênio ou C₁-C₆-alquila; ou compostos de fórmula

na qual:

Ar₁ é um radical aromático de fórmula V ou VIII:



U é N (R₁₇);

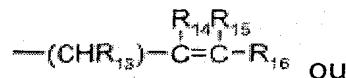
10

V tem o significado de U ou é uma ligação direta;

R₁ e R₂ são, cada um independentemente um do outro:

a) C₁-C₁₂-alquila a qual é não substituída ou substituída por OH, C₁-C₄-alcóxi ou SH,

b) um radical de fórmula



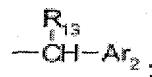
15

c) um radical de fórmula



na qual q é 0 ou 1 ou

d) um radical de fórmula



e) fenila a qual é C₁-C₄-alquila não substituída ou substituída;

20 ou R₁ e R₂ juntos são C₄-C₆-alquíleno ou C₃-C₅-oxa-alquíleno ramificado ou

6 não ramificado,

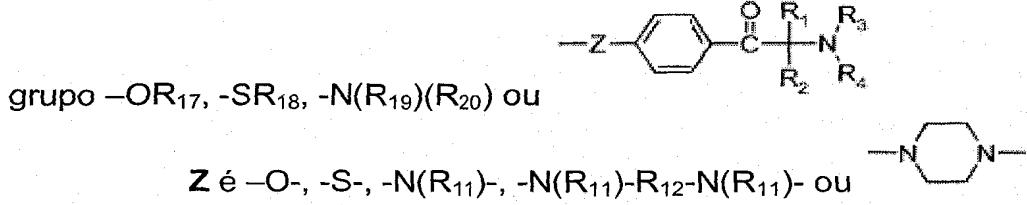
Ar₂ é um radical fenila o qual é não substituído ou substituído por halogênio, OH, C₁-C₁₂-alquila ou é substituído por C₁-C₄-alquila, a qual é substituída por OH, halogênio, C₁-C₁₂-alcóxi, -COO(C₁-C₄-alquila), -

5 CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃ ou -OCO(C₁-C₄-alquila) ou o radical fenila é substituído por C₁-C₄-alcóxi, -(OCH₂CH₂)_nOH ou -(OCH₂CH₂)_nOCH₃, com n sendo 1-5;

10 **R₃** é C₁-C₄-alquila, C₂-C₄-alquila a qual é substituída por -OH, -C₁-C₄-alcóxi, -CN ou -COO (C₁-C₄-alquila) ou **R₃** é C₃-C₅-alquenila ou fenil-C₁-C₃-alquila-;

15 **R₄** é C₁-C₄-alquila, C₂-C₄-alquila a qual é substituída por -OH, -C₁-C₄-alcóxi, -CN ou -COO(C₁-C₄-alquila) ou **R₃** é C₃-C₅-alquenila ou fenil-C₁-C₃-alquila- ou **R₃** e **R₄** juntos são C₃-C₇-alquíleno o qual pode ser interrompido por -O- ou -S-;

20 **R₅, R₆, R₇, R₈ e R₉** são, cada um independentemente uns dos outros, hidrogênio, halogênio, C₁-C₁₂-alquila, fenila, benzila, benzoíla ou um



25 **R₁₂** é C₂-C₁₆-alquíleno ramificado ou não ramificado o qual pode ser interrompido por um ou mais -O- ou -S-;

R₁₃ é hidrogênio ou C₁-C₄-alquila;

R₁₄, R₁₅ e R₁₆ são, cada um independentemente uns dos outros, hidrogênio ou C₁-C₄-alquila ou **R₁₄** e **R₁₅** juntos são C₃-C₄-alquíleno;

25 **R₁₇** é hidrogênio, C₁-C₁₂-alquila, C₃-C₆-alquenila, C₂-C₆-alquila a qual é substituída por -CN, -OH ou -COO (C₁-C₄-alquila);

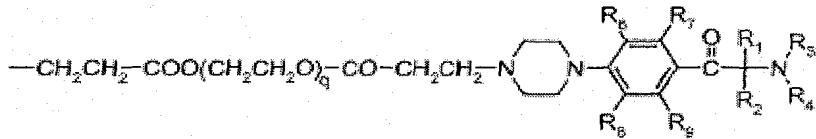
R₁₈ é hidrogênio, C₁-C₁₂-alquila, C₃-C₆-alquenila, C₂-C₁₂-alquila a qual é substituída por -OH, -CN, -COO(C₁-C₄-alquila),

30 **R₁₉** e **R₂₀** são, cada um independentemente um do outro, C₁-C₆-alquila, C₂-C₄-hidróxialquila, C₂-C₁₀-alcóxialquila, C₃-C₅-alquenila, fenil-C₁-

C_3 -alquila, fenila a qual é não substituída ou substituída por C_1 - C_4 -alquila ou C_1 - C_4 -alcóxi ou R_{19} e R_{20} são C_2 - C_3 -alcanoíla ou benzoíla ou R_{19} e R_{20} são $-O(CO-C_1-C_8)_o-OH$ com o sendo 1-15;

- ou R_{19} e R_{20} juntos são C_4 - C_6 -alquíleno o qual pode ser interrompido por $-O-$, $-N(R_{22})-$ ou $-S-$ ou R_{19} e R_{20} juntos são C_4 - C_6 -alquíleno o qual pode ser substituído por hidroxila, C_1 - C_4 -alcóxi ou $-COO(C_1-C_4\text{-alquila})$;

R_{22} é C_1 - C_4 -alquila, fenil- C_1 - C_3 -alquila, $-CH_2CH_2-COO$ (C_1 - C_4 -alquila), $-CH_2CH_2CN$, $-CH_2CH_2-COO(CH_2CH_2O)_q-H$ ou



- 10 e q é 1-8.

- Além do catalisador foto-latente, as misturas fotopolimerizáveis podem compreender vários aditivos. Exemplos dos mesmos incluem inibidores térmicos, estabilizantes de luz, branqueadores ópticos, enchedores e pigmentos, bem como pigmentos brancos e coloridos, corantes, agentes antiestática, promotores de adesão, agentes de umedecimento, auxiliares de fluxo, lubrificantes, ceras, agentes antiadesivo, dispersantes, emulsificantes, antioxidantes; enchedores, por exemplo, talco, gesso, ácido silícico, rutilo, negro-de-carvão, óxido de zinco, óxidos de ferro; aceleradores de reação, espessantes, agentes de revestimento, antiespumantes e outros adjuvantes comuns, por exemplo, em tecnologia de verniz, tinta e revestimento

- A fotopolimerização também pode ser acelerada através da adição de outros fotossensibilizantes ou coiniciadores (como aditivos) os quais desviam ou ampliam a sensibilidade espectral. Esses são, em particular, compostos aromáticos, por exemplo, benzofenona e derivados da mesma, tioxantona e derivados da mesma, antraquinona e derivados da mesma, cumarina e fenotiazina e derivados das mesmas e também 3-(aroilmetíleno)tiazolininas, rodanina, canforquinona, mas também eosina, rodamina, eritrosina, xanteno, tioxanteno, acridina, por exemplo, 9-fenilacridina, 1,7-bis(9-acridinil)heptano, 1,5-bis(9-acridinil)pentano, corantes de cianina e merocianina.

Sistemas oligoméricos/poliméricos particularmente preferidos são aglutinantes os quais são comuns na indústria e conhecidos por aqueles versados na técnica.

Exemplos de aglutinantes catalisáveis por base desse tipo são:

- 5 a) copolímeros acrílicos com grupos laterais alcoxissilano e/ou alcóxi-siloxano, exemplos sendo os polímeros descrito na US4772672, US4444974 ou EP1092757;
- 10 b) sistemas com dois componentes compreendendo poliacrilatos contendo hidroxila, poliésteres e/ou poliéteres e poli-isocianatos alifáticos ou aromáticos;
- 15 c) sistemas com dois componentes compreendendo poliacrilatos funcionais e um componente de epóxido mono- ou multifuncionalizado, o poliacrilato contendo grupos tiol, amino, carboxila e/ou anidrido conforme descrito, por exemplo, na patente EP 898202;
- 20 d) sistemas com dois componentes compreendendo poliacrilatos contendo hidroxila, poliésteres e/ou poliésteres e poli-isocianatos alifáticos ou aromáticos flúor-modificados ou silicone-modificados;
- 25 e) sistemas com dois componentes compreendendo (poli)acetiminas e poli-isocianatos alifáticos ou aromáticos;
- 30 f) sistemas com dois componentes compreendendo (poli)acetiminas e resinas acrílicas insaturadas ou resinas de acetoacetato ou metil α -acrilamido metilglicolato;
- g) sistemas com dois componentes compreendendo (poli)oxazolidinas e poliacrilatos contendo grupos anidrido ou resinas acrílicas insaturadas ou poli-isocianatos;
- h) sistemas com dois componentes compreendendo poliacrilatos epóxi-funcionais e poliacrilatos contendo carboxila ou contendo amino;
- i) polímeros baseados em alil glicidil éter;
- j) sistemas com dois componentes compreendendo um (poli)álcool e/ou (poli)tiol e um (poli)isocianato;
- k) sistemas com dois componentes compreendendo um composto de carbonila α,β -etilenicamente insaturado e um polímero contendo gru-

pos CH_2 ativados, os grupos CH_2 ativados estando presentes na cadeia principal ou na cadeia lateral ou ambos conforme é descrito, por exemplo, na patente EP 161697 para grupos (poli)malonato. Outros compostos contendo grupos CH_2 ativados são (poli)acetoacetatos e (poli)cianoacetatos;

5 l) sistemas com dois componentes compreendendo um polímero contendo grupos CH_2 ativados, os grupos CH_2 ativados estando presentes na cadeia principal ou na cadeia lateral ou ambos ou um polímero contendo grupos CH_2 ativados, tais como (poli)acetoacetatos e (poli)cianoacetatos e um agente de reticulação de polialdeído, tal como tereftalaldeído. Tais sistemas são descritos, por exemplo, em Urankar e colaboradores, Polym. Pre-pr. (1994), 35, 933;

10 n) sistemas com dois componentes ou um componente compreendendo isocianatos bloqueados e um doador de hidrogênio. Tais sistemas são descritos, por exemplo, no PCT/EP2007/056917, a descrição do qual é 15 incorporada aqui por referência;

 o) sistemas de tiol de Michael. Exemplos são descritos por F. Cellesi e colaboradores em Biomaterials (2004), 25(21), 5115.

Dentro desse grupo de aglutinantes catalisáveis por base, os seguintes são particularmente preferidos:

20 b) sistemas com dois componentes compreendendo poliacrilatos contendo hidroxila, poliésteres e/ou poliéteres e poli-isocianatos alifáticos ou aromáticos;

25 c) sistemas com dois componentes compreendendo poliacrilatos funcionais e um componente de epóxido mono- ou multifuncionalizado, o poliacrilato contendo grupos tiol, amino, carboxila e/ou anidrido conforme descrito, por exemplo, na patente EP 898202;

 m) sistemas com dois componentes compreendendo um (poli)álcool e/ou (poli)tiol e um (poli)isocianato;

30 n) sistemas com dois componentes compreendendo um composto de carbonila α,β -etilenicamente insaturado e um polímero contendo grupos CH_2 ativados, os grupos CH_2 ativados estando presentes na cadeia principal ou na cadeia lateral ou ambos. Exposição à radiação pode ser se-

guida por uma etapa de pós-cura térmica.

Também adequadas para cura e conversão rápidas em um estado sólido são composições consistindo em combinações dos produtos anteriormente mencionados, frequentemente denominados como sistema de 5 cura híbridos. Outros aditivos que não catalisadores, enchedores, resinas, pré-polímeros também podem ser adicionados para melhorar as propriedades de cura, do filme/camada curada e separação da cunha de formação de imagem.

O verniz ou revestimento a ser polimerizado terá uma viscosidade e mais geralmente uma reologia adaptada ao processo de revestimento ou impressão usado que permite uma transferência eficiente e, de preferência, consistente em uma espessura de filme úmido muito superior à profundidade da imagem ou padrão de rede de difração submicroscópica, holográfica (OVI). Em geral, a camada de revestimento úmida será compreendida entre 0,1 e 100 μm e, de preferência, 1 a 25 μm .

Um grande número dos mais variados tipos de fonte de luz pode ser usado. Fontes de ponto e radiadores de plataforma (séries de lâmpadas) são adequados. Exemplos são lâmpadas a arco de carbono, lâmpadas a arco de xenônio, radiadores de mercúrio de média pressão, pressão superalta, alta pressão e baixa pressão dopados, onde apropriado, com haletos de metal (lâmpadas de haleto de metal), lâmpadas a vapor de metal excitadas por microondas, lâmpadas de excímero, tubos fluorescentes superactínicos, lâmpadas fluorescentes, lâmpadas incandescentes de argônio, lâmpadas de queima, lâmpadas intermitentes fotográficas, diodos que emitem luz (LED), feixes de elétrons e raios X. Vantajosamente, a dose de radiação usada na etapa c) do processo é, por exemplo, de 1 a 1000 mJ/cm^2 . Quando a lâmpada é uma lâmpada de mercúrio de média pressão, ela pode ter uma energia na faixa de 40-450 Watts. De preferência, a lâmpada de UV está disposta sobre (placa) ou sob (cilindro) o meio para formação de imagem opticamente 25 variável.

A fonte de luz UV pode compreender uma lâmpada. A lâmpada pode ter uma energia na faixa de 200-450 Watts. De preferência, a lâmpada

de UV está disposta sobre (placa) ou sob (cilindro) o meio para formação de imagem opticamente variável.

Em uma modalidade, a velocidade de transferência da imagem ou padrão de difração de rede submicroscópica, holográfica (OVI) sobre a 5 superfície do verniz impresso variará de acordo com a energia das lâmpadas de cura. De preferência, a velocidade de transferência está na faixa de 10 metros a 20.000 metros por hora, mais preferivelmente 18.000 metros por hora. Enquanto em contato com o verniz, a rede de difração submicroscópica ou holográfica é formada sobre a superfície do verniz curável por ultravioleta disposto sobre a superfície superior do substrato.

A tinta metálica pode ser aplicada ao substrato por meio de um prelo convencional, tal como processo de gravura, rotogravura, flexográfico, litográfico, offset, intaglio e/ou tele ou outro processo de impressão. O substrato pode, então, ser reenrolado para subsequente impressão off line em 15 um estágio posterior ou, alternativamente, o substrato pode ser pré-impresso in line ou off line ou subsequentemente impresso in line.

Uma tinta baseada em metal pode compreender partículas de pigmento de metal e um aglutinante.

As partículas de pigmento de metal podem compreender qualquer 20 metal adequado. Exemplos não-limitativos de materiais metálicos adequados incluem alumínio, prata, cobre, ouro, platina, estanho, titânio, paládio, níquel, cobalto, ródio, nióbio, aço inoxidável, nicromo, cromo e compostos, combinações ou ligas dos mesmos. As partículas podem compreender qualquer um ou mais selecionados do grupo compreendendo alumínio, ouro, 25 prata, platina e cobre. De preferência, as partículas compreendem flocos de alumínio, prata e/ou cobre.

A tinta metálica pode ser preparada através de qualquer meio conhecido por aqueles versados na técnica. De preferência, um filme transportador transparente de 12 microns de espessura, tal como tereftalato de 30 polietileno obtido da DuPont Films Wilmington. Del. (Product ID Melinex HS-2) de dois metros de largura é revestido com gravura com uma resina acrílica de metacrilato de isobutila obtida da DuPont (ID de Produto Elvacite

2045) e seca por meio de ar quente. Em uma segunda operação, o filme revestido com acrílico é revestido por depósito com alumínio por meio de uma câmara a vácuo rolo a rolo. A taxa de depósito e espessura da camada de alumínio vaporizada sobre o revestimento acrílico impresso são precisamente controladas através de monitoramento contínuo da densidade óptica durante a fabricação. A faixa de operação de depósito a vácuo pode estar na faixa de 100 a 500 angstroms de espessura, a espessura preferida estando na faixa de 190 a 210 angstroms de espessura.

5 A densidade óptica pode estar na faixa de 0,2 a 0,8, conforme 10 medido sobre o densitômetro de McBeth. De preferência, a faixa de é 0,5 a 0,8. Mais preferivelmente, a densidade óptica é de 0,7, conforme medido sobre o densitômetro de McBeth.

15 A camada de metal pode compreender alumínio, aço inoxidável, nicromo, ouro, prata, platina ou qualquer outro metal o qual pode ser vaporizado e depositado através de depósito a vácuo ou aplicado através de dispersão ou depósito a feixe de elétrons. De preferência, a camada de metal 20 compreende alumínio.

A camada de alumínio pode ser removida do filme transportador por meio de dissolução da camada de suporte acrílica em um banho contendo acetato de etila que libera a camada de alumínio do filme transportador. O alumínio resultante na forma de um floco espesso na solução de resina pode, então, ser lavado em um processo de centrifugação com múltiplos estágios para remover a resina acrílica. Os flocos de alumínio espessos são misturados com acetato de etila e desintegrados através de um processo de 25 mistura em cisalhamento elevado para produzir uma distribuição de tamanho de partícula controlada. O diâmetro médio de partícula pode estar na faixa de 8 a 15 micrões, a faixa preferida sendo 9 a 10 micrões de diâmetro, conforme medido por um granulômetro de difração a I.a.s.e.r. Coulter LS130.

30 De forma que o padrão ou imagem de rede de difração submicroscópica ou holográfica seja claramente visível sobre as primeira e segunda superfícies de um substrato fílmico claro e a primeira superfície de um substrato de papel, de preferência, o alumínio ou outros flocos são impres-

sos de uma forma tal a se alinhar com os contornos do comprimento de onda do padrão ou imagem de rede de difração submicroscópica, holográfica ou outra, de modo que os flocos se conformam a e seguem os contornos da rede de difração.

5 Para realizar esse alinhamento de flocos aos contornos do comprimento de onda da rede de difração, isto é, a distância entre o pico e pico ou vale a vale do contorno submicroscópico, a tinta metálica especificamente formulada tem, de preferência, um teor de aglutinante muito baixo, alta proporção de pigmento para aglutinante e um flocos de alumínio muito fino, de preferência na faixa de 9 a 10 microns, consistente para manter boa adesão da tinta à superfície ou padrão ou imagem de difração submicroscópica ou holográfica.

10 O aglutinante pode compreender qualquer um ou mais selecionado do grupo compreendendo nitro celulose, cloreto de vinila, copolímeros de acetato de vinila, vinila, acrílico, uretano, tereftalato de polietileno, terpeno fenol, poliolefina, silicone, celulose, poliamida, resinas de éster de rosina. O aglutinante preferido é nitrocelulose a 50% (ID nitrocelulose DHL120/170 e nitrocelulose DLX30/50, fornecidas pela Nobel Industries), poliuretano a 50% (ID Neorez U335, fornecido pela Avecia). Os solventes podem ser misturas de álcool/éster e, de preferência, acetato de propila normal e etanol em uma proporção de 20:1 a 30:1.

15 A proporção de pigmento para aglutinante preferida é, em peso, na faixa de 1,5:1 a 3,0:1, de preferência 2,5:1. O teor de pigmento de metal da tinta pode estar na faixa de 2% a 4% em peso e, de preferência, 3%.

20 O meio para formação de uma rede de difração pode compreender uma cunha ou rolo sem costura. A cunha ou rolo pode ser fabricado de qualquer material transparente adequado tal como, por exemplo, poliéster. Cunhas de poliéster podem ser feitas através de revestimento de poliéster com um verniz curável por ultravioleta e cópia, por contato, da imagem mestre e cura da imagem transferida por meio de luz ultravioleta. Em uma modalidade preferida, uma folha acrílica é revestida com verniz/esmalte UV; uma cunha de níquel contendo as imagens é, então, aplicada sob pressão à folha

acrílica úmida e, então, o verniz/esmalte é curado através da folha acrílica clara. É requerido um verniz/esmalte UV que venha a aderir ao acrílico e não à cunha de níquel quando curado.

O verniz de UV pode compreender epóxi-acrilato da série CRAY-5 NOR® Sartomer Europe (10 a 60%) e um ou vários acrilatos (monofuncionais e multifuncionais), monômeros os quais estão disponíveis de Sartomer Europe (20 a 90%) e um ou vários fotoiniciadores (1 a 15%), tal como Darocure® 1173 e um agente de nivelamento, tal como BYK®361 (0,01 a 1%) da BYK Chemie.

10 Cilindros sem costura podem ser feitos através de revestimento de poliéster com um verniz curável por ultravioleta e cópia, por contato, da imagem mestre e cura da imagem transferida por meio de luz ultravioleta.

A invenção também refere-se a um método para produção de um cilindro de transferência sem costura para a produção e uso de dispositivos e padrões opticamente variáveis em impressão. Mais particularmente, a 15 invenção é dirigida a um método de fabricação de um cilindro com redes de difração opticamente variáveis e outras submicroscópicas construídas para obscurecer as linhas de união perceptíveis e costuras associadas aos sistemas de gravação em relevo convencionais usando cunhas de níquel como o veículo para conferir a rede a um substrato.

O método preferido para a construção do cilindro é gravar em relevo uma estrutura de rede OVD, tal como um holograma, rede linear de feixe de elétrons ou outras redes submicroscópicas refrativas, em um rolo de polipropileno biaxialmente orientado (BOPP) claro tendo uma espessura na 25 faixa de 20 a 100 microns. De preferência, a estrutura holográfica ou outra rede ou nenhuma imagem holográfica pode ser conferida à superfície do filme de BOPP por meio de gravação em relevo dura, um método o qual emprega cunhas de níquel normalmente na faixa de 150 mm a 300 mm quadrados. As cunhas de níquel são aquecidas e a estrutura de rede é comprimida na superfície do filme de BOPP. Nenhuma imagem ou estrutura holográfica, tais como redes em diamante, manualmente processadas ou similar 30 pode ser uma imagem gravada.

Em seguida, um cilindro é colocado em um conjunto padronizado usado para revestimento e decoração com as estruturas de rede e é limpo. O comprimento requerido do filme de BOPP gravado em relevo é ligeiramente maior do que a área de superfície do cilindro. Uma fita com baixa adesividade é aplicada à superfície do cilindro e o filme de BOPP gravado em relevo é aderido ao cilindro ao longo de uma borda horizontalmente; assegurando que a superfície gravada em relevo está voltada para o cilindro. Então, o filme de BOPP gravado em relevo é dobrado sobre a borda da fita, de modo que a superfície de gravação em relevo esteja voltada para cima. Uma quantidade de adesivo UV é passada ao longo de um rolo exatamente abaixo da borda com fita. O filme de BOPP é dobrado e passado através de um estreitamento e mantido na borda anterior do estreitamento do filme, pelo que o adesivo se espalha sobre o filme e sobre a superfície do cilindro. A área revestida é curada usando uma fonte de luz UV. Então, o cilindro é passado através do resto do estreitamento até que o filme de BOPP esteja claro. O filme de BOPP é descamado da borda sem fita primeiro, em que a imagem é transferida para o rolo via o adesivo UV. O filme de BOPP e a fita são removidos.

A borda traseira é limpa e o processo acima é repetido, assegurando que o filme de BOPP está sobre a superfície superior da imagem da borda traseira ou precisamente alinhado com a imagem. O processo é repetido até que o cilindro esteja coberto com a imagem. O cilindro é removido e colocado em um equipamento de fundição de silicone. O envoltório externo do equipamento de fundição é um estojo dividido. Isso é para permitir a remoção do cilindro e silicone uma vez fundido. Quando o cilindro está no lugar, o vão entre a superfície do cilindro e as paredes internas do equipamento está cheio de silicone. Esse silicone curado não é, além disso, um silicone de Vulcanização em Temperatura Ambiente (RTV). O sistema de fundição também pode ser feito de acrílico claro, o qual também pode ser uma fundição dividida. Ao invés de usar uma adição de silicone curado, um silicone de cura por UV pode ser usado. Uma vez que o sistema está cheio de silicone UV, ele pode ser curado através da parede acrílica clara. Uma vez curado, o

envoltório de fundição é dividido e o cilindro com a superfície de silicone curado é removida. O rolo e o silicone curado são colocados em um equipamento de remoção a vácuo. Um vácuo é aplicado para retirar o silicone do rolo e remover o rolo. Então, o molde de silicone é removido e colocado em um segundo equipamento de fundição dividido, o lugar no mandril de transferência de fundição. Uma resina de cura térmica é enchida entre o silicone e o mandril de fundição, a resina é curada. O envoltório de fundição é dividido e o silicone e rolo curado são removidos, quando a resina é curada. O rolo e silicone curado são colocados em um equipamento de remoção a vácuo conforme descrito acima e o mandril com a resina curada é removido.

A resina é curada. O envoltório de fundição é dividido e o silicone e rolo curado são removidos, quando a resina é curada. O rolo e silicone curado são colocados em um equipamento de remoção a vácuo, conforme descrito acima, e o mandril com a resina curada é removido.

O mandril com a resina curada está agora pronto para transferência das redes por meio do processo da presente invenção.

Além disso, na primeira parte do processo, o cilindro decorado, antes de fundição, também pode ser usado para gravação em relevo macia convencional. Se um sistema de UV é usado o qual não reage com a UV usada na transferência das redes usando o processo da presente invenção, ele também pode ser usado para gravação em relevo por UV.

Em outra modalidade, um cilindro é revestido com uma resina curável por ultravioleta, colocando um filme de transferência claro com um padrão ou imagem de difração submicroscópica ou holográfica na superfície da resina ultravioleta via um estreitamento e curado com luz ultravioleta. O cilindro pode, então, ser subsequentemente fundido, conforme descrito acima, e usado para transferir diretamente o padrão ou imagem de difração submicroscópica ou holográfica para a superfície de um verniz curado por ultravioleta impresso sobre a primeira superfície de um substrato. Alternativamente, o substrato pode ser subsequentemente impresso com tinta metálica off-line sobre um equipamento de impressão convencional.

A superfície superior do substrato pode ser impressa com uma

tinta metálica em registro distinto, isto é, em registro com outra impressão já impressa sobre o documento, etc. ou em uma posição sobre o documento, etc., de modo que outra impressão subsequente pode ocorrer e/ou áreas que não estão em registro como imagens/padrões ou em uma faixa em registro distinto e/ou não estão em registro ou sobre toda a superfície do substrato. O substrato pode, então, passar através de um rolo de estreitamento para um cilindro trazendo o padrão ou imagem de rede de difração submicroscópica, holográfica ou outra na forma de uma cunha de poliéster afixada à superfície de um cilindro. Em uma modalidade preferida, as imagens ou 5 padrões são mantidos sobre um cilindro sem costura com o padrão ou imagem submicroscópica sobre o mesmo, de modo que a precisão da transferência pode ser aprimorada no cilindro. A imagem opticamente variável submicroscópica ou rede holográfica pode, então, ser transferida da cunha ou rolo sem costura para a superfície do verniz ultravioleta exposto mantendo a superfície da cunha ou rolo sem costura em contato com a superfície do verniz ultravioleta exposto. Uma fonte de luz ultravioleta pode ser exposta 10 através da superfície do meio que forma a OVI transparente e cura instantaneamente o verniz através de exposição à luz ultravioleta. As fontes de luz ultravioleta podem ser lâmpadas na faixa de 200 watts a 450 watts dispostas 15 dentro do cilindro, curando através do verniz ultravioleta impresso e fixando a rede de difração submicroscópica ou holográfica transferida.

20

Modalidades específicas da presente invenção serão agora descritas, à guisa de exemplo apenas, com referência aos exemplos e figuras em anexo, nas quais:

25 A Figura 1 é uma representação esquemática de um processo para criação de uma imagem opticamente variável de acordo com a presente invenção usando um verniz curável por ultravioleta direto sobre-impresso com tinta metálica;

30 A Figura 1a mostra um sistema de correia compreendendo um tubo de quartzo tendo uma lâmpada de UV montada dentro, um rolo de açãoamento resfriado e uma correia de silicone-poliéster contendo a imagem holográfica;

A Figura 2 é uma representação esquemática do processo da Figura 1 invertido;

A Figura 3 é uma representação esquemática de um processo para criação de uma rede de difração submicroscópica, holográfica ou outra de acordo com a presente invenção usando uma tinta metálica curável por ultravioleta;

A Figura 4 é uma representação esquemática do processo da Figura 3 invertido;

A Figura 5 é uma representação esquemática de um processo de impressão convencional tendo uma estação de gravação em relevo adicionada em linha;

A Figura 6 é uma representação esquemática de um processo de impressão convencional tendo uma estação de gravação em relevo adicionada em linha;

A Figura 7 é uma vista em perspectiva de uma representação esquemática, conforme mostrado nas Figs. 3, 4 e 6;

A Figura 8 é uma vista em perspectiva de uma representação esquemática de um processo para formação de uma rede de difração submicroscópica, holográfica ou outra em um substrato de acordo com a presente invenção em registro;

A Figura 9 é uma vista em perspectiva de uma representação esquemática de um processo para formação de uma rede de difração submicroscópica, holográfica ou outra usando uma rede;

A Figura 10 é uma vista em perspectiva de uma representação esquemática usando, para formação, uma rede de difração sobre um substrato não passível de gravação em relevo em registro;

A Figura 11 é uma vista em perspectiva de uma representação esquemática de um processo para formação de uma rede de difração não em registro;

A Figura 12 é uma vista esquemática seccional transversal de uma modalidade de acordo com a presente invenção; e

A Figura 13 é uma vista esquemática seccional transversal de

uma modalidade de acordo com a presente invenção.

Exemplo 1: Impressão holográfica curável por ultravioleta direta sobre-
impressa com tinta metálica especialmente formulada (filme)

Fazendo referência à Figura 1, papel, alumínio ou outros subs-
tratos opacos (1) são impressos com um verniz curável por ultravioleta (2)
sobre sua superfície inferior. Um dispositivo opticamente variável ou outra
estrutura em lente ou gravada em relevo é fundida (3) na superfície do verniz
(2) com uma cunha clara (4) tendo o dispositivo opticamente variável ou ou-
tra estrutura em lente ou gravada em relevo sobre a mesma. O dispositivo
10 opticamente variável ou outra imagem de estrutura em lente ou gravada em
relevo é conferida ao verniz e instantaneamente curada (6) via uma lâmpada
de UV disposta através da cunha (4) em velocidades de processamento
normais através de uma lente de polarização (8), rolo de quartzo (6) e rolo
de policarbonato claro (5). O dispositivo opticamente variável ou outra ima-
gem de estrutura em lente ou gravada em relevo é um fac-símile da imagem
15 sobre a cunha clara. A tinta metálica (9) é impressa (10) sobre o dispositivo
opticamente variável ou outra estrutura em lente ou gravada em relevo e faz
com que o dispositivo opticamente variável ou outra estrutura em lente ou
gravada em relevo se torne reflexiva à luz. Outras cores (11) podem ser
20 subsequentemente impressas de modo convencional em linha em velocida-
des de processo de impressão normais.

Em uma modalidade alternativa, o papel, alumínio e todos os
tipos de outro substrato opaco (1) é substituído por um substrato fílmico. Tal
material é substancialmente transparente e, portanto, a imagem é visível
25 sobre ambos os lados da superfície.

Ao invés do meio de formação de imagem opticamente variável
mostrado na Figura 1 (um cilindro transparente de quartzo compreendendo
um material plástico transparente trazendo a imagem opticamente variável a
ser aplicada), um sistema de correia, conforme mostrado na Figura 1a, pode
30 ser usado.

O sistema de correia compreende um tubo de quartzo tendo
uma lâmpada de UV montada dentro, um rolo de açãoamento resfriado e

uma correia de silicone-poliéster contendo a imagem holográfica. A correia de silicone-poliéster circula em torno do tubo de quartzo e do rolo de acionamento resfriado.

Um papel, alumínio ou outros substratos opacos são impresso
5 com um verniz curável por ultravioleta sobre sua superfície inferior. A ima-
gem opticamente variável é conferida ao verniz usando a correia de silicone-
poliéster, em que rolos de estreitamento são usados para assegurar contato
suficiente entre a correia de silicone-poliéster e o substrato revestido de ver-
niz.

10 Exemplo 2: Reverso do Exemplo 1, acima (filme)

Conforme mostrado na Figura 2, papel, alumínio ou outro subs-
trato opaco (1) é convencionalmente impresso com uma série de tintas colo-
ridas. Usando, por exemplo, uma impressora Cerutti R950 (disponível da
Cerrutti UK Long Hanborough Oxon) (11), o substrato (1) é, então, impresso
15 com um verniz curável por ultravioleta (2) sobre a superfície de um papel,
alumínio ou outro substrato opaco (1). Um dispositivo opticamente variável e
outra estrutura em lente gravada em relevo é fundida (3) na superfície do
verniz (2) com uma cunha clara (4) tendo o dispositivo opticamente variável
e outra estrutura em lente ou gravada em relevo sobre a mesma, o dispositi-
vo opticamente variável e outra imagem de estrutura em lente ou gravada
20 em relevo é conferida ao verniz e instantaneamente curada (7) via uma lâ-
mpada de UV em velocidades de processamento normais através da lente de
polarização (8), rolo de quartzo (6) e rolo de policarbonato claro (5), se tor-
nando um fac-símile da imagem disposta sobre a cunha clara (4). Uma tinta
25 metálica (9) é impressa (10) sobre o dispositivo opticamente variável e outra
estrutura em lente e gravada em relevo e faz com que o dispositivo optica-
mente variável e outra estrutura em lente e gravada em relevo se torna refle-
xiva à luz.

Em uma modalidade alternativa, um primer de UV, o qual é apli-
30 cado ao substrato quando exposto à fonte de luz UV, é pré-curado. A pré-
cura não é completa, mas estável o bastante para ter recebido o padrão de
difração ou série de imagens submicroscópicas. O revestimento pré-curado

é, então, exposto a uma fonte de luz UV adicional e totalmente curado. Na referida modalidade, alternativamente aos primers de UV de sistemas do tipo radical livre, sistemas catiônicos podem ser usados.

Além de excelente adesão a metais e poliolefinas e outros plásticos, produtos baseados em epóxi catiônicos podem oferecer outros benefícios tais como, por exemplo, baixa retração quando de cura, boa flexibilidade, baixo odor na formulação e filme curado. Baixa toxicidade e irritação para a pele, nenhuma inibição de oxigênio, propriedades aperfeiçoadas de barreira ao gás, boas propriedades elétricas, alta resistência química e a solventes e menor viscosidade das resinas poderiam auxiliar na capacidade de impressão.

Em uma modalidade alternativa, o papel, alumínio e todos os tipos de outros substratos opacos (1) é substituído por um substrato fílmico. Tal material é substancialmente transparente e, portanto, a imagem é visível de ambos os lados da superfície.

Conforme mostrado na Figura 2, um substrato fílmico (1) é convencionalmente impresso com uma série de tintas coloridas usando, por exemplo, uma impressora Cerutti R950 (disponível da Cerrutti UK Long Hanborough Oxon) (8). O substrato (1) é, então, impresso com um verniz curável por ultravioleta (2). Uma OVI é fundida (3) na superfície do verniz (2) com uma cunha polimérica transparente (4) tendo a OVI sobre a mesma, a imagem holográfica é conferida ao verniz e instantaneamente curada (5) via uma lâmpada de UV (não mostrada), se tornando um fac-símile da OVI disposta sobre a cunha. Uma tinta metálica (6) é impressa (7) sobre a OVI e faz com que a OVI se torna reflexiva à luz, a OVI é visível sobre a primeira superfície de um papel ou outro substrato não fílmico e ambos os lados do substrato fílmico.

Em outra modalidade, o verniz curável por UV é substituído por um verniz curável por feixe eletrônico e a lâmpada de UV é substituída por um dispositivo de emissão de feixe de elétrons.

Exemplo 3: UV direta (tinta curável por UV)

Fazendo referência à Figura 3, uma variante curável por UV da

tinta metálica é impressa sobre o substrato (1) em e/ou fora de registro usando um equipamento de impressão e revestimento padrões, incluindo um processo de rotogravura, flexográfico, litográfico, em tela e outros métodos de impressão em qualquer superfície de substrato compatível. O cilindro de gravação em relevo é mantido em contato direto com a tinta metalizada (2). Enquanto em um estado líquido, a tinta é rapidamente curada de modo virtualmente instantâneo usando uma fonte de luz UV (3), através do cilindro de gravação em relevo enquanto o cilindro de gravação em relevo permanece em contato direto com a tinta metálica. A tensão de superfície do substrato sendo maior do que aquela da cunha de gravação em relevo, matriz ou cilindro faz com que a tinta venha a aderir ao substrato ao invés de à cunha de gravação em relevo, em um estado curado, reproduzindo e retendo as características de superfície, integridade, estrutura holográfica, difrativa ou outra submicroscópica ou propriedades e efeitos de microtextura dentro da tinta metalizada, a qual está agora incorporada sobre a superfície do substrato.

Exemplo 4: Inverso do Exemplo 3, acima

A Figura 4 mostra o uso de uma variante curável por UV da tinta metálica. Uma máquina de gravação em relevo do tipo UV é usada. A tinta é impressa (1) em ou fora de registro usando equipamento de impressão e revestimento padrão, incluindo métodos de rotogravura/flexográficos em qualquer superfície de substrato compatível. O cilindro de gravação em relevo é mantido em contato direto com a tinta metalizada (2). Enquanto em um estado líquido, a tinta é rapidamente (virtualmente instantânea) curada usando uma fonte de luz UV (3), através do cilindro de gravação em relevo enquanto o cilindro de gravação em relevo permanece em contato direto com a tinta metálica. A tensão de superfície do substrato sendo maior do que aquela da cunha de gravação em relevo, matriz ou cilindro faz com que a tinta venha a aderir ao substrato ao invés de à cunha de gravação em relevo, em um estado curado, reproduzindo e retendo as características de superfície, integridade, estrutura holográfica, difrativa ou outra submicroscópica ou propriedades e efeitos de microtextura dentro da tinta metalizada, a

qual está agora incorporada sobre a superfície do substrato.

Exemplo 5: Impressão em linha

A Figura 5 mostra que um prelo de impressão de rotogravura, flexográfico por UV ou similar convencional pode ter uma estação extra adicionada, essa sendo uma estação de gravação em relevo (1). Usando qualquer filme passível de gravação em relevo (2), quer filme/substrato nativo/bruto, tais como BOPPs coextrudados, poliolefinas, poliésteres e celulose ou pré-revestidos/envernizados. O substrato é primeiro gravado em relevo (1), então, impresso (segunda estação) (3) usando uma tinta metálica especialmente formulada para produzir o efeito metálico. Impressão convencional (4) pode também ser realizada no mesmo prelo. Uma vez que a tinta é formulada como uma tinta normal, métodos de impressão convencionais podem ser utilizados. A impressão da tinta metálica pode ser em qualquer parte na rede; ela não tem de vir diretamente após gravação em relevo. Se um codificador, por exemplo, uma máquina de indexação, a qual marca a folha ou trama, de modo que a marca pode ser reconhecida pelo operador de impressão (5) é colocada na área de gravação em relevo e a cabeça de gravação em relevo tem áreas especificadas de formação de imagem, então, registro para impressão pode ser obtido. Impressão da tinta metálica pode ser sólida, semi translúcida, etc., com o efeito resultante sendo que, em um passo do prelo, metalização, semimetalização, desmetalização e impressão normal de cores em registro ou não pode ser obtida. A tinta metálica especificamente formulada pode ser impressa sobre qualquer lado do filme, contudo, geralmente, isso será realizado sobre o lado gravado em relevo para encapsular a imagem/padrão holográfico gravado em relevo, de modo que ele permanece intacto se entra em contato com quaisquer agentes de enchi-mento tais como líquidos, gordura, solvente, vernizes, tintas ou quaisquer outros contaminantes de superfície ou corpos estranhos de qualquer tipo.

Exemplo 6: Impressão em linha dupla

Um prelo de impressão convencional tal como, por exemplo, de rotogravura ou flexográfico por UV, pode ter uma estação extra adicionada, essa sendo uma estação de gravação em relevo. Utilizando uma estação de

impressão existente ou adicionando uma extra (2), um revestimento substancialmente transparente passível de gravação em relevo holográfico pode ser impresso, revestido ou depositado (esse revestimento/verniz geralmente sendo baseado em nitrocelulose, com solvente evaporado), quer sobre toda a superfície do substrato, parcialmente ou impresso em registro (para posterior registro novamente por subsequentes estações de gravação em relevo e/ou impressão/revestimento). Essa área está, então, pronta para ser gravada em relevo e elimina a necessidade de filmes/substratos pré-revestidos/envernizados.

A Figura 6 mostra um substrato primeiro revestido/envernizado (primeira estação) (2), então, gravado em relevo (segunda estação) (1) e, então, usando uma terceira estação de impressão de rotogravura/flexográfica convencional (3), impressão da tinta metalizada especialmente formulada sobre o lado gravado em relevo do substrato/filme, produzindo o efeito metalizado em prata reflexivo. Então, impressão de outras tintas pode ser realizada conforme normal (4). A tinta metalizada especialmente formulada pode ser impressa sobre qualquer lado do filme, contudo, em geral, isso será realizado sobre o lado gravado em relevo, para encapsular a imagem/padrão holográfico gravado em relevo, de modo que ele permanece intacto se entra em contato com quaisquer agentes de enchimento tais como líquidos, gordura, solvente, vernizes, tintas ou quaisquer outros contaminantes de superfície ou corpos estranhos de qualquer tipo.

Exemplo 7: Transferência

A Figura 7 é um filme que tem um revestimento de liberação, quer aplicado/revestido em linha ou é parte do design/construção do filme/substrato intencionalmente ou não é gravado em relevo (conforme nas Figuras 5/6/8) e, então, impresso com a tinta metálica, quer em registro ou não (1) e, então, um adesivo (2) é aplicado contra toda a imagem ou em registro com a imagem gravada em relevo, então, laminado em vários substratos (papel, papelão, filme) (3). Uma vez que o adesivo é curado, quer in/on ou off line, o filme pode, então, ser retirado (4), deixando a área gravada em relevo e metálica sobre o substrato (5); essa área transferida pode ser sub-

sequentemente sobre-impressa, contanto que uma tinta compatível seja usada ou um revestimento receptivo à impressão seja aplicado para auxiliar na fixação da tinta; novamente, isso pode ser produzido in, on ou off-line.

Exemplo 8: Impressão off-line (em registro)

5 A Figura 8 é uma vista esquemática de um método para gravar em relevo um substrato usando um gravador em relevo de feixe de elétrons macio ou UV. Isso é feito passando um substrato (1) através de um cilindro de gravação em relevo (2) e um rolo de estreitamento (3), o cilindro de gravação em relevo (2) tem uma cunha de gravação em relevo feita de plástico 10 ou diretamente sobre o cilindro (4) com uma imagem holográfica/difrativa ou gravada em relevo (5). A imagem (6) é gravada em relevo em vários substratos com calor e/ou cura por UV. Se uma marca de registro (7) está sobre o cilindro de gravação em relevo, essa também será gravada em relevo sobre o substrato (8). O substrato é, então, impresso usando uma tinta metálica 15 especialmente formulada sobre um prelo convencional. A tinta metálica especialmente formulada pode ser impressa como um sólido para proporcionar um efeito totalmente metalizado ou diferentes pesos de revestimento para proporcionar diferentes tipos de efeito, isto é, um efeito semimetalizado (efeito HRI), etc. O substrato pode ser totalmente impresso ou, em virtude do fato 20 de uma marca de registro (8) ter sido gravada em relevo sobre o substrato, a tinta metálica especialmente formulada pode ser impressa em áreas específicas em registro com a imagem gravada em relevo e imagens impressas normais. Se um substrato de transferência é gravado em relevo, então, após 25 impressão da tinta metálica formulada, o substrato pode ser usado para "transferência-metalização" sobre papel, papelão, filme e folhas de metal.

Exemplo 9: Gravação em relevo em registro

Registro de uma imagem/área gravada em relevo difrativa/holográfica em uma área impressa ou envernizada ou vice-versa pode ser realizado usando dois métodos.

30 1. Utilização dos filmes/substratos passíveis de gravação em relevo nativos padrões

O filme pode ser gravado em relevo em registro e subsequentemente

mente impresso/sobre-impresso ou pré-impresso e subsequentemente gravado em relevo em registro nas áreas impressas em linha, on-line ou off line, por meio de registro e ajuste eletrônico do cilindro de gravação em relevo no subsequente cilindro de impressão ou vice versa ou por meio de uma marca de registro holograficamente, quimicamente entalhada ou gravada em relevo incorporada sobre a cunha/cilindro de gravação em relevo; isso, então, produzirá uma marca de registro branca/cinza quando gravada em relevo no filme para subsequente registro através de uma foto célula eletronicamente controlada, quer reflexiva ou transmissiva, e impressão em (uma) área(s) especificada(s), assim, permitindo que a estação de gravação em relevo seja posicionada em qualquer parte na configuração de sistema da máquina, antes da impressão de tinta metálica que será usada como a base reflexiva nas áreas holográficas/difrativas gravadas em relevo.

2. Utilização de vernizes/revestimentos sobre filmes/substratos não passíveis de gravação em relevo

Para facilitar o uso de um revestimento/verniz passível de gravação em relevo claro/transparente sobre filmes/substratos normalmente não passíveis de gravação em relevo para subsequente gravação em relevo e impressão, um revestimento/verniz passível de gravação em relevo claro/transparente é impresso sobre toda a superfície do filme/substrato para subsequente gravação em relevo e/ou impressão (vide Figura 9).

Figura 10: Para permitir o uso de um revestimento/verniz passível de gravação em relevo claro/transparente sobre filmes/substratos normalmente não passíveis de gravação em relevo para subsequente gravação em relevo e impressão em registro. O uso de uma impressora/codificador a jato de tinta é incorporado sobre a estação de impressão (1) que será usada para a impressão de um revestimento/verniz passível de gravação em relevo, uma vez que a área de revestimento/verniz passível de gravação em relevo tenha sido impressa (2), a impressora/codificador a jato de tinta registrará uma marca de registro (3), entalhe, espaço, etc. que é incorporado sobre o cilindro/luva/placa de impressão (4), uma vez disparado pela foto célula eletrônica que detecta a marca de registro, a impressora a jato de tinta (5) é

eletronicamente controlada/controlada por computador para imprimir uma marca de registro (6) sobre o filme/substrato para posterior registro e gravação em relevo (7) nas áreas revestidas/com verniz passíveis de gravação em relevo (2) e para subsequente registro por outras estações de impressão 5 (8) em linha.

Exemplo 10: Impressão off-line (não em registro)

A Figura 11 mostra um esquema de um método para gravar em relevo um substrato usando um gravador em relevo de UV. Isso é feito passando um substrato (1) através de um cilindro de gravação em relevo (2) e 10 um rolo de estreitamento (3), o cilindro de gravação em relevo (2) tem uma cunha de gravação em relevo feita de plástico ou diretamente sobre o cilindro (4) com uma imagem holográfica/difrativa ou gravada em relevo (5) para gravar em relevo a imagem (6) em vários substratos usando calor e pressão e/ou cura por UV. O substrato é, então, impresso usando tinta metálica especialmente formulada sobre um prelo convencional. A tinta pode ser impressa como um sólido para proporcionar um efeito totalmente metalizado ou diferentes pesos de revestimento para proporcionar diferentes tipos de efeitos, isto é, um efeito semimetalizado (efeito HRI), etc. O substrato pode ser impresso totalmente. Se um substrato de transferência é gravado em 15 relevo, então, após impressão da tinta de metal formulada, o substrato pode ser usado para "Transferência-metalização" sobre papel, papelão, filme e folhas de metal.

Fazendo referência à Figura 12, um substrato de filme 100, verniz curável por UV 102 e rede de difração holográfica ou outra submicroscópica 104 com tinta metálica 106 impressa sobre as primeira superfície 108 e 20 segunda superfície 110 são vistos.

Fazendo referência à Figura 13, um substrato de papel 120, verniz curável por UV 122 e rede de difração holográfica ou outra submicroscópica 124 com tinta metálica 126 impressa sobre a imagem visualizável através da primeira superfície 128 apenas são vistos.

Exemplos de imagem ou dispositivo opticamente variável são hologramas ou redes de difração, redes onduladas, etc. Essas imagens mi-

croestruturadas ópticas são compostas de uma série de superfícies estruturais. Essas superfícies podem ter perfis retos ou curvos, com espaçamento aleatório ou constante e podem mesmo variar, quanto à dimensão, de mís-
crons a milímetros. Os padrões podem ser circulares, lineares ou não haver
5 um padrão uniforme. Por exemplo, uma lente de Fresnel tem uma superfície
microestruturada sobre um lado e uma superfície plana sobre o outro. A su-
perfície microestruturada consiste de uma série de ranhuras com ângulos de
inclinação variáveis à medida que a distância do eixo óptico aumenta. As
faces de anteprojeto localizadas entre as faces de inclinação usualmente
10 não afetam o desempenho óptico da lente de Fresnel.

15 - Uma lente de Fresnel positiva pode ser criada como um colimador, coletor ou com conjugados finitos. Essas lentes usualmente são cor-
rigidas com relação à aberração esférica. Elas também podem ser revesti-
das para uso como um segundo refletor de superfície.
- Uma lente de Fresnel negativa é o oposto de uma lente positiva
com raios de luz divergentes. Ela pode ser revestida para uso como um pri-
meiro refletor de superfície.

20 - Uma lente de Fresnel cilíndrica tem uma estrutura de Fresnel
linear. Ela coleta luz em uma direção e o resultado é uma imagem em linha
ao invés de uma imagem em pontos.

- Lenticulares têm estruturas onde cada ranhura tem um peque-
no raio, criando múltiplas imagens em linha. Lenticulares são primariamente
usadas para tela de projeção e imagens tridimensionais impressas.

25 Além de várias estruturas de rede de difração, tais como holo-
gramas, cinegramas, escrita direta, etc., outras estruturas podem ser incluí-
das para aumentar as mesmas.

30 - Imagens as quais estão "ocultas" em uma estrutura de rede
plana (Indícios Ocultos) as quais parecem, a olho nu, uma área de esteira ou
estrutura de lente. A informação a qual é incrustada na estrutura pode ser
um texto (uma data ou código alfa numérico), um logo ou retrato o qual pode
ser revelado incidindo uma caneta a laser através da imagem e projetando a
informação ou imagens em tempo real.

- Um sistema bem estabelecido, esses são redes planas preparadas por meio de um motor manual de precisão com uma ferramenta de corte de diamante. Redes podem ser feitas sobre uma variedade de substratos; por exemplo, vidro, metal e cerâmica. A densidade de ranhura oscila de 5 20 a 1899 ranhuras/mm. Por exemplo, as redes em madeira de Ramsden são ranhuras circulares equidistantes as quais são 1.700.000 de uma polegada de distância e formaram a base para os primeiros filmes com padrão de difração e folhas de estampagem.
- Redes planas com ranhuras finamente espaçadas usada em 10 ângulos de incidência de forma a causar difração da luz UV (UV, VUV, FUV e EUV) e raios X macios.
- Aberraçāo holográfica corrigida, redes curvas minimizam aberrações ópticas, tais como coma, em sistemas baseados em rede. Esses são componentes essenciais em espectrógrafos e monocromadores simples, 15 compactos, de alto rendimento e sistemas de difração empregando fibra óptica ou detectores em série em estado sólido ou ambos.
- Uma forma de obter pulsos de luz a I.a.s.e.r. muito curtos é usar um par de redes de difração plana especial para comprimir a duração do pulso. Redes são feitas de materiais termicamente estáveis, resistentes à 20 temperatura para suportar a luz a I.a.s.e.r. intensa. Pulsos de I.a.s.e.r. ultra curtos são principalmente usados em pesquisa de fenômenos transitórios rápidos.
- A imagem opticamente variável também pode ser uma microestrutura difrativa de ordem zero tendo efeitos coloridos especiais - por exemplo, mudança de cor quando se inclina e/ou gira. O uso de uma microestrutura difrativa de ordem zero como dispositivos de segurança em uma variedade de aplicações, tais como cédulas bancárias, cartões de crédito, 25 passaportes, tickets, segurança de documentos, antifalsificação, proteção de marcas e semelhantes é conhecido.
- 30 A possibilidade de falsificação é ainda diminuída através da adição de corantes termo- ou fotocrônicos, corantes fluorescentes por UV/IR, tiras magnéticas, etc. no primer ou tinta OVD.

Os produtos obtidos através do processo da presente invenção são novos.

Consequentemente, a presente invenção se refere também a um produto (de segurança) obtinível usando o método de acordo com a presente invenção.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, o produto (de segurança) é baseado em papel, alumínio ou outro substrato opaco.

O produto (de segurança) é, de preferência, uma cédula bancária, passaporte, cartão de identificação, licença de motorista, CD ou embalagem.

para um substrato.

6. Método para formação de uma imagem opticamente variável sobre um substrato compreendendo as etapas de:

- 5 A) aplicação de um composto ou composição curável a pelo menos uma porção do substrato;
- B) contato de pelo menos uma porção do composto curável com meios de formação de imagem opticamente variável;
- C) cura do composto curável e
- 10 D) opcionalmente depósito de uma tinta metálica sobre pelo menos uma porção do composto curado, em que:
 - o meio de formação de imagem opticamente variável comprehende:
 - a) um veículo transparente,
 - b) um material transparente o qual traz uma imagem opticamen-15 te variável a ser aplicada e
 - c) meios para secar ou curar um verniz.

7. Método de acordo com a reivindicação 6 em que o meio de formação de imagem opticamente variável comprehende:

- 20 a) um cilindro transparente de quartzo,
- b) um material plástico transparente trazendo a imagem opticamente variável a ser aplicada, o qual é montado sobre a superfície do cilindro de quartzo,
- c) meios para secar ou curar o verniz, dispostos dentro do cilindro transparente.

25 8. Método de acordo com as reivindicações 6 ou 7 em que uma tinta metálica ou colorida é depositada sobre um substrato, sobre o qual a imagem opticamente variável é formada; antes de formação da imagem opticamente variável sobre pelo menos uma porção da tinta colorida ou metálica.

30 9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 6, 7 ou 8 em que o substrato é um material em folha não transparente (opaco) tal como, por exemplo, papel.

REIVINDICAÇÕES

1. Aparelho para formação de um produto (segurança) compreendendo um prelo e meios de formação de imagem opticamente variável em que o meio de formação de imagem opticamente variável compreende:

- 5 a) um transportador transparente,
 b) um material transparente o qual traz uma imagem opticamen-
 te variável a ser aplicada e
 c) meios para secar ou curar um verniz.

10 2. Aparelho de acordo com a reivindicação 1 em que o transpor-
 tador transparente é um cilindro, uma correia ou uma placa.

15 3. Aparelho de acordo com a reivindicação 1 em que o meio de
 formação de imagem opticamente variável compreende:

- a) um cilindro transparente de quartzo,
 b) um material plástico transparente trazendo a imagem optica-
 mente variável a ser aplicada, o qual é montado sobre a superfície do cilin-
 dro de quartzo,
 c) meios para secar ou curar o verniz dispostos dentro do cilin-
 dro transparente; ou

20 a) uma correia de poliéster transparente,
 b) um material plástico transparente trazendo a imagem optica-
 mente variável a ser aplicada, o qual é montado sobre a superfície da correia
 de poliéster,
 c) meios para secar ou curar o verniz dispostos dentro do cilin-
 dro transparente.

25 4. Aparelho de acordo com a reivindicação 1 em que o prelo
 compreende qualquer um ou mais de um sistema de alimentação; meios
 para transmitir uma imagem a ser impressa; meios para aplicar uma tinta;
 meios para secar ou curar a tinta; e meios para transportar um produto de
 segurança impresso.

30 5. Aparelho de acordo com qualquer uma das reivindicações
 precedentes em que o prelo compreende, in-line, o meio de formação de
 imagem opticamente variável para transferir a imagem opticamente variável

10. Método de acordo com a reivindicação 6 em que a composição curável é um verniz.

11. Método de acordo com a reivindicação 10 em que a composição curável é depositada por meio de impressão de gravura ou flexográfica.

12. Método de acordo com a reivindicação 10 ou 11 em que o verniz curável é curável por meio de uma luz ultravioleta (U.V.) ou um feixe de elétrons.

13. Método de acordo com a reivindicação 6 em que a tinta metálica compreende qualquer um ou mais selecionado do grupo compreendendo alumínio, aço inoxidável, nicromo, ouro, prata, platina e cobre.

14. Produto (de segurança) obtinível usando o método de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 13.

15. Produto (de segurança) de acordo com a reivindicação 14 o qual é uma cédula bancária, um documento de identificação, tal como um passaporte, cartões de identificação, licenças de motorista ou outro documento de verificação, um produto farmacêutico, vestuário, um software, um compact discs, tabaco ou outro produto propenso à falsificação ou forja.

16. Meio de formação de imagem opticamente variável compreendendo:

- a) um transportador transparente,
- b) um material transparente o qual traz uma imagem opticamente variável a ser aplicada e
- c) meios para secar ou curar um verniz.

25 17. Meio de formação de imagem opticamente variável de acordo com a reivindicação 16 em que o transportador transparente é um cilindro, uma correia ou uma placa.

30 18. Meio de formação de imagem opticamente variável de acordo com a reivindicação 16 em que o meio de formação de imagem opticamente variável compreende:

- a) um cilindro transparente de quartzo,
- b) um material plástico transparente trazendo a imagem optica-

mente variável a ser aplicada, o qual é montado sobre a superfície do cilindro de quartzo,

c) meios para secar ou curar o verniz dispostos dentro do cilindro transparente; ou

5 a) uma correia de poliéster transparente,

b) um material plástico transparente trazendo a imagem opticamente variável a ser aplicada, o qual é montado sobre a superfície da correia de poliéster,

c) meios para secar ou curar o verniz dispostos dentro do cilindro transparente.

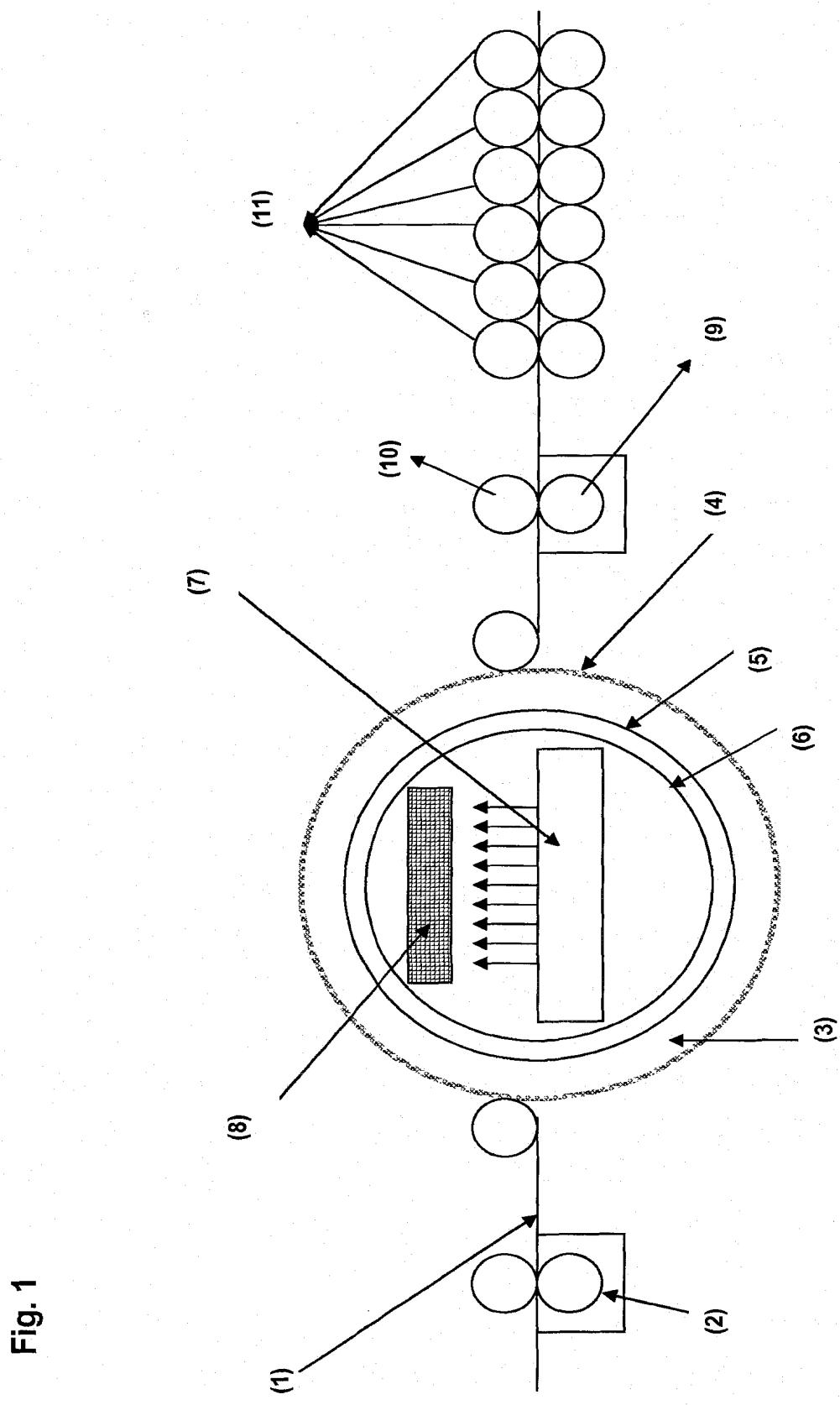


Fig. 1

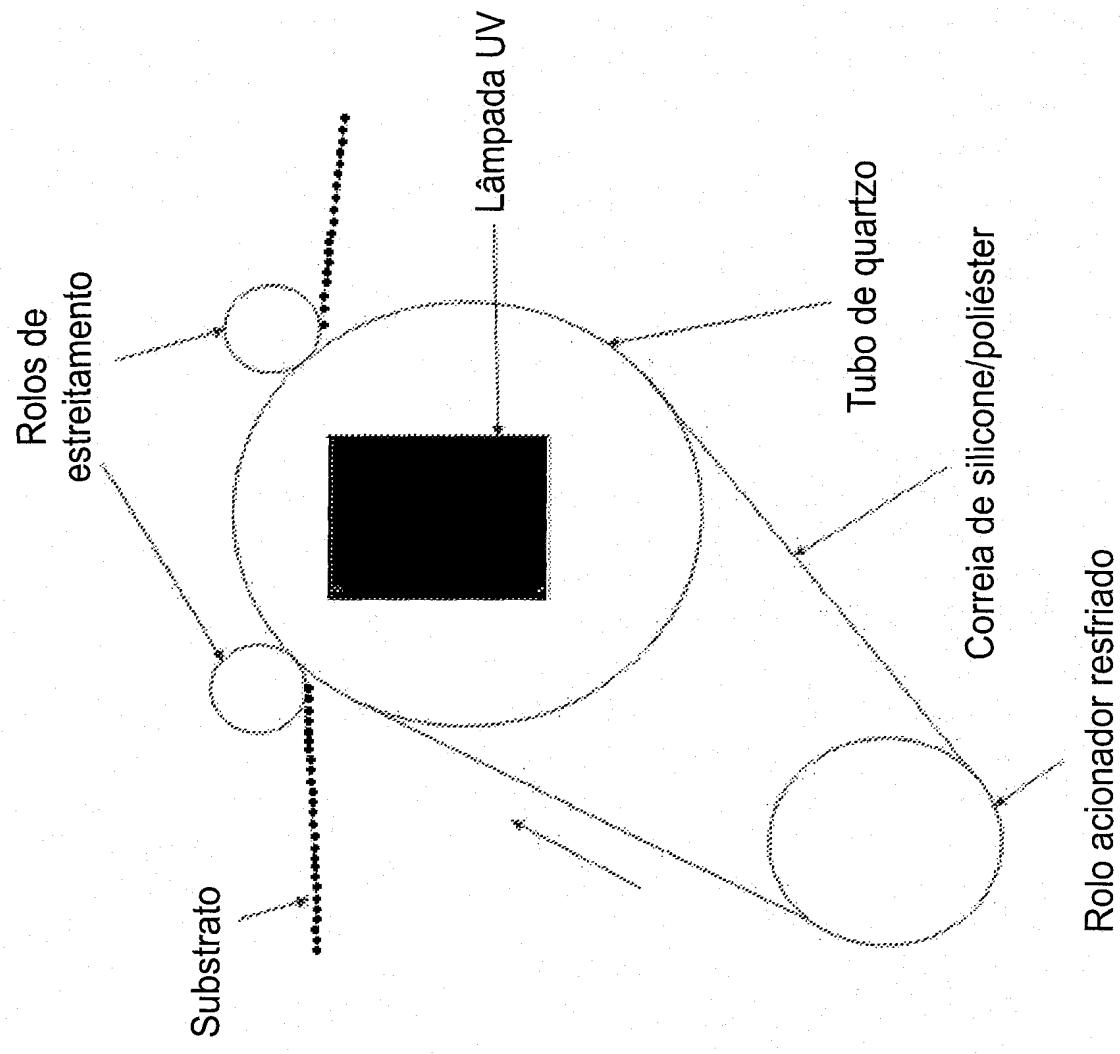


Fig. 1a

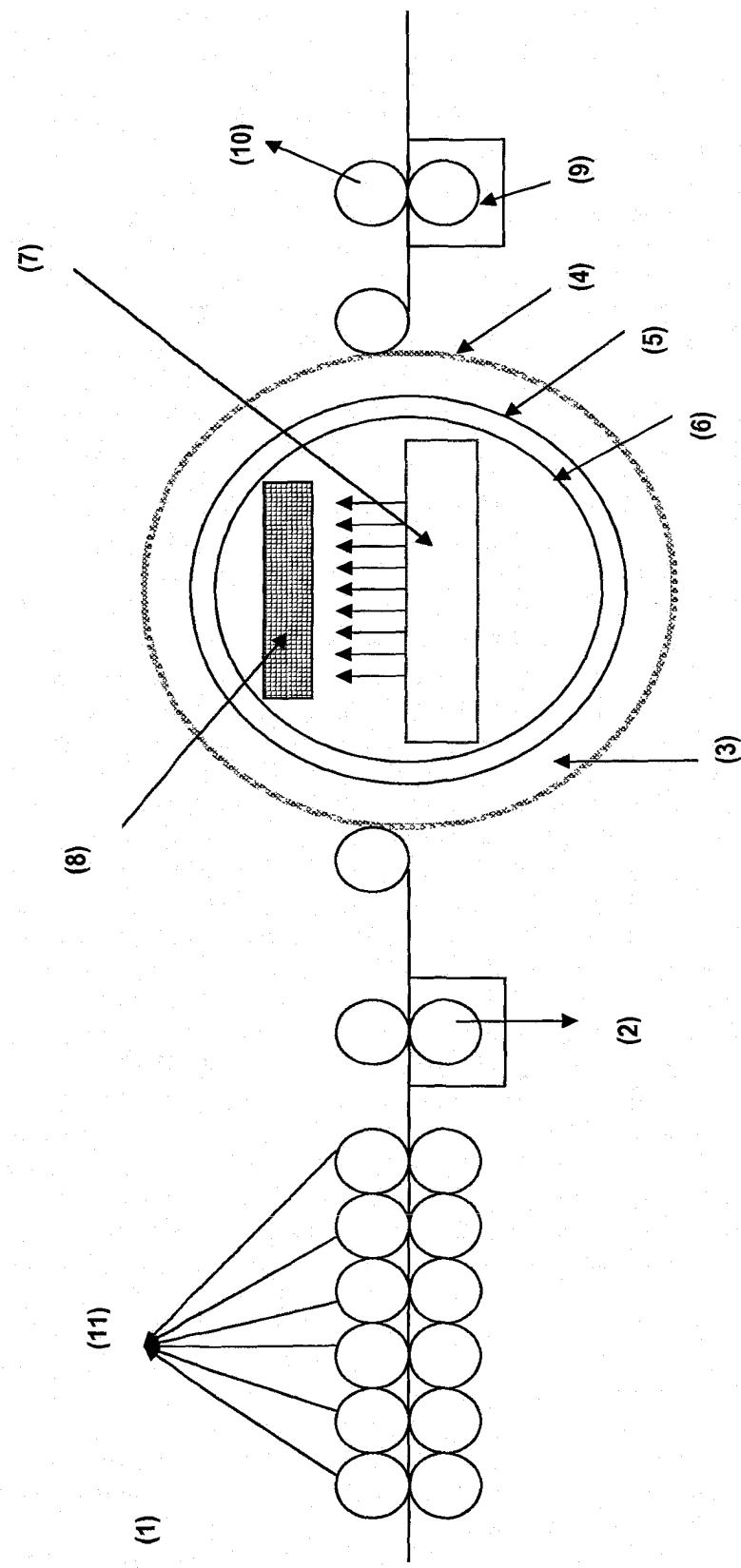
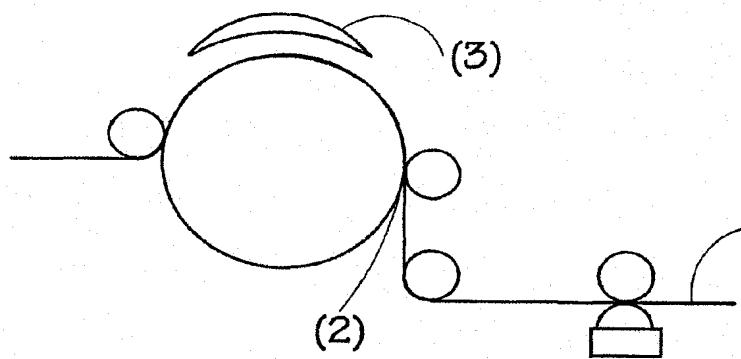
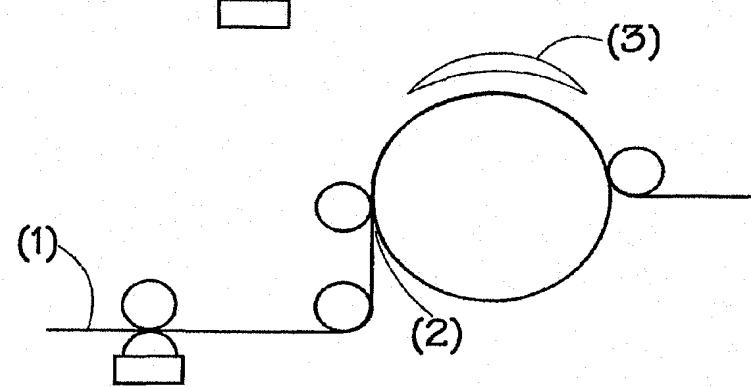
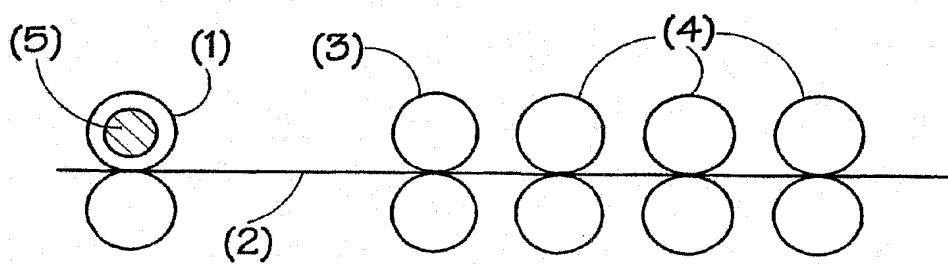
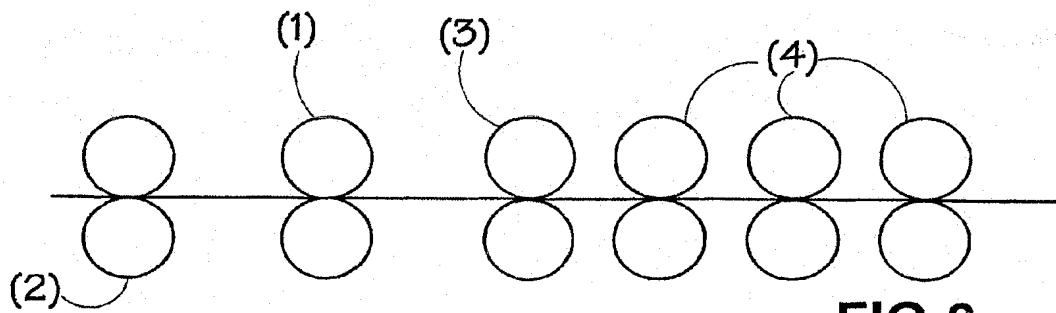


Fig. 2

**FIG.3.****FIG.4.****FIG.5.****FIG.6.**

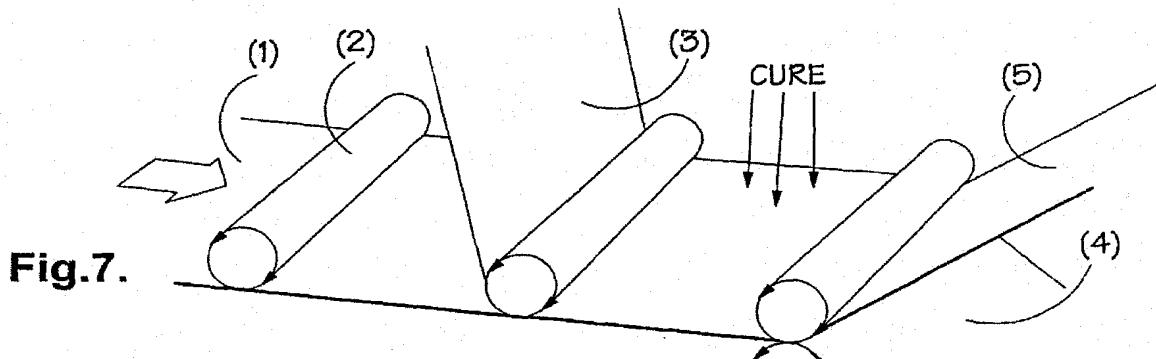


Fig.7.

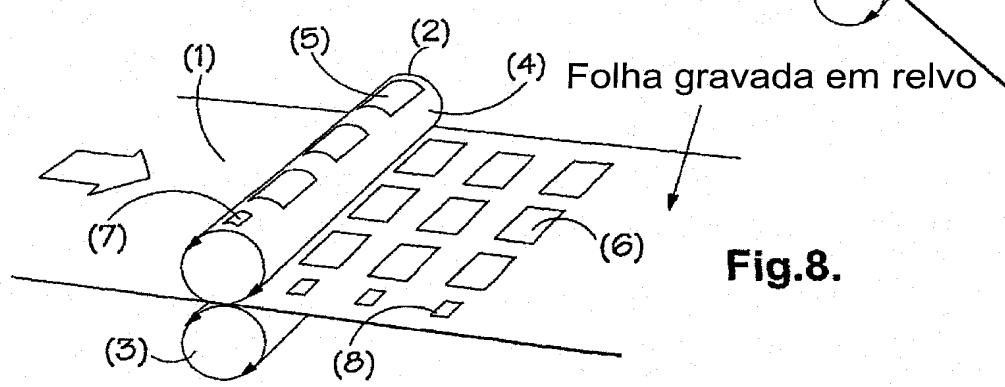


Fig.8.

Revestimento/impressão

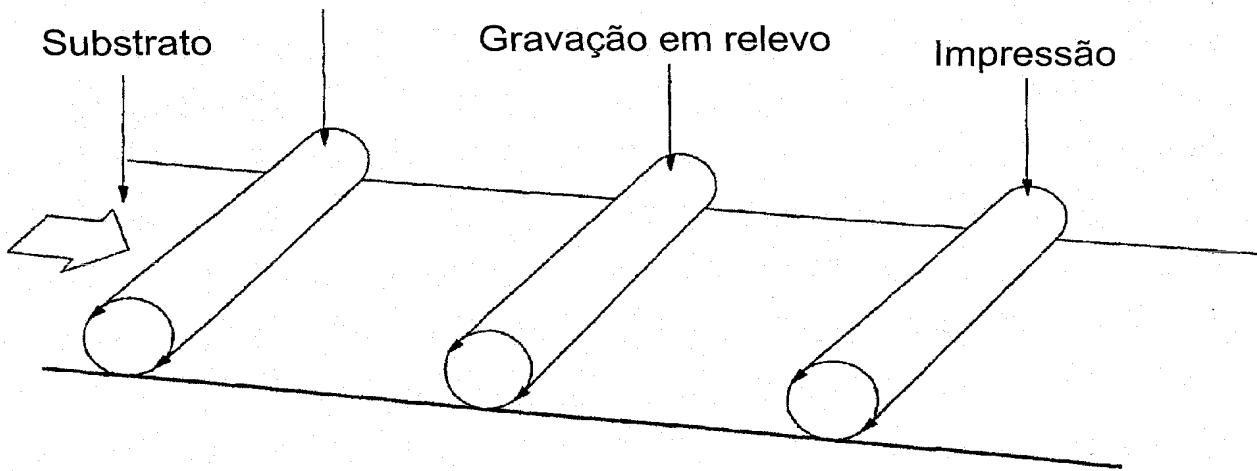
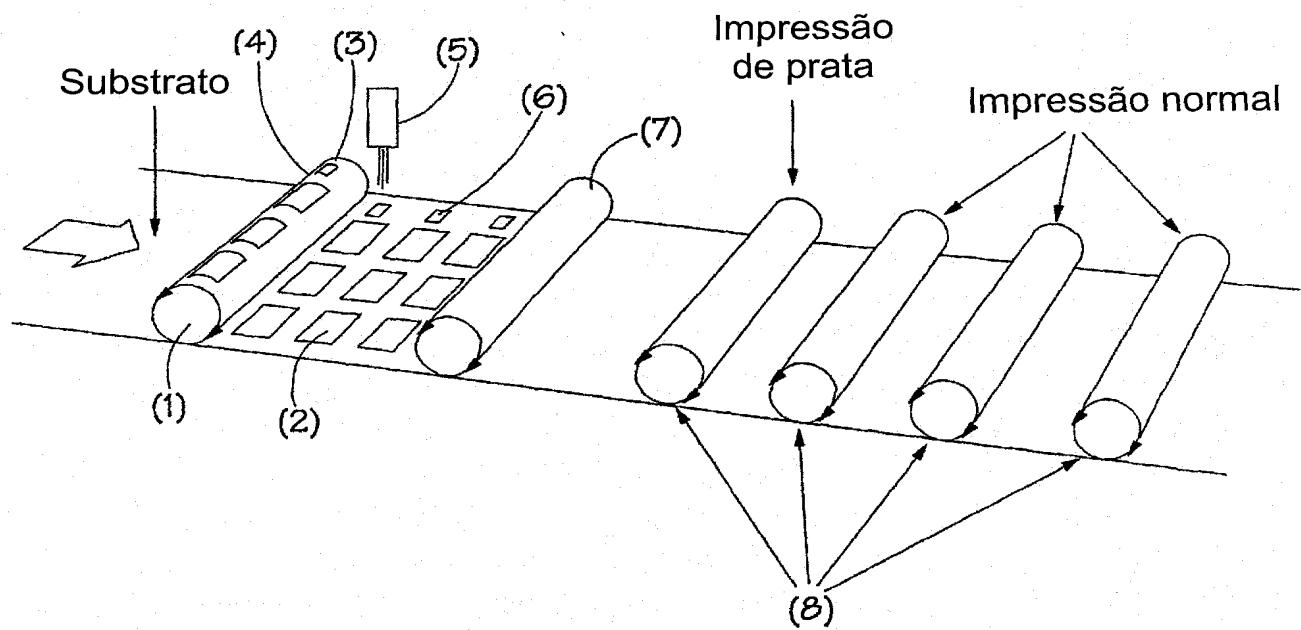
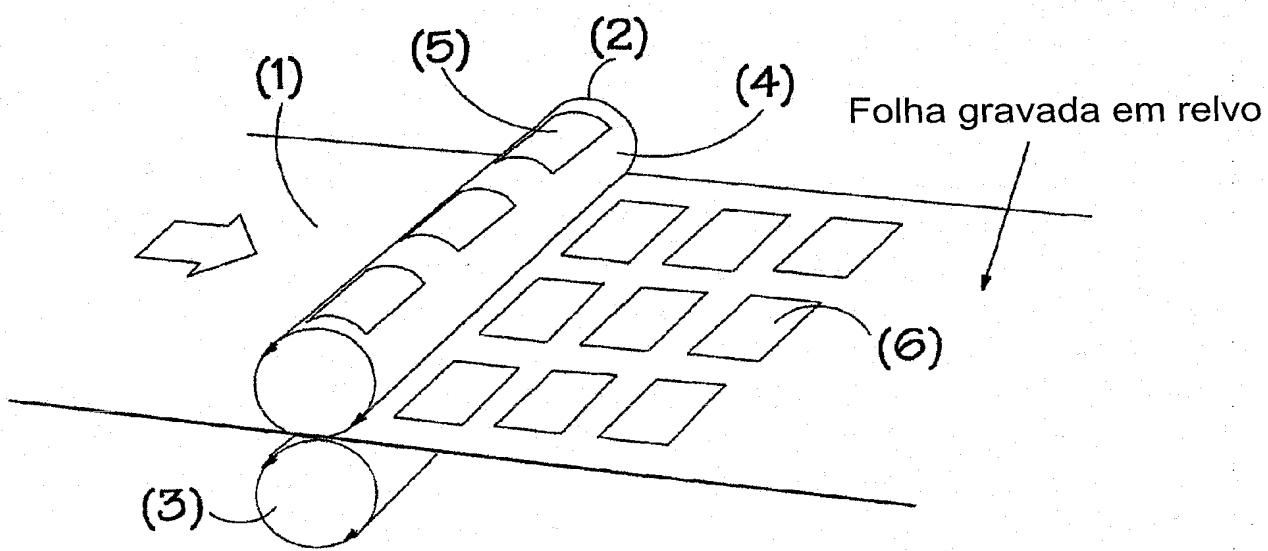


FIG.9.

**Fig.10.****FIG.11.**

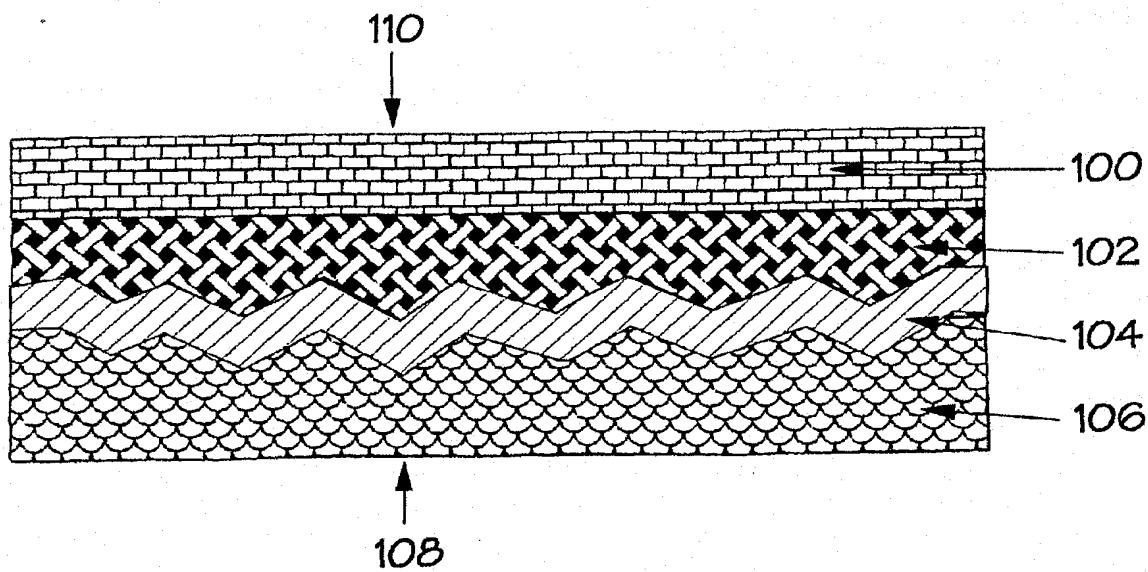


Fig. 12

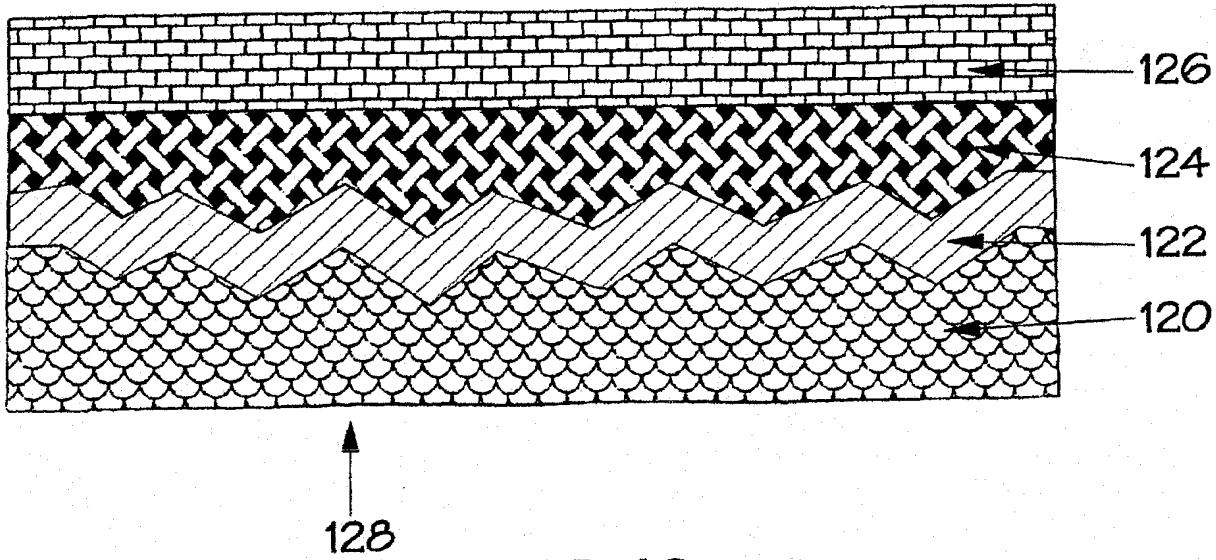


FIG. 13.

RESUMO

Patente de Invenção: **"APARELHO E MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE UM PRODUTO DE SEGURANÇA".**

A presente invenção se refere a um método de impressão, um
5 aparelho para impressão e a produtos obtidos a partir do mesmo. Em parti-
cular, a presente invenção se refere à imagens opticamente variáveis ou
dispositivos aplicados a um substrato, tal como um holograma, cinegrama e
semelhantes. Mais particularmente, a presente invenção se refere à redes
de linha reta ou de difração sub-microscópicas, holográficas, de feixe de elé-
10 trons, mecanicamente processadas ou outras.