

MEMORIA DESCRITIVA

Resumo

A presente invenção diz respeito a um processo para a preparação de composições fotoiniciadoras que consiste em se incluir nas referidas composições 3,3'-carbonil-bis(7-dietilaminocumarina); um

=====
MORTON THIOKOL, INC

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO FOTOINICIADORA
CONTENDO 3,3'-CARBONIL-BIS(7-DIETILAMINOCUMARINA)"

éster alquilico de um ácido p-dialquilamino-benzoico; e ou canforoquinona ou um dímero de 2,4,5-trifenilimidazolilo. Proporciona-se também um processo para a preparação de fotoiniciadores que consiste em se incluir nos referidos fotoiniciadores 3,3'-carbonil-bis(7-dietilaminocumarina), um éster alquilico de um ácido p-dialquilamino-benzoico; canforoquinona e um dímero de 2,4,5-trifenilimidazolilo.

Estes últimos fotoiniciadores são particularmente utilizáveis em composições fotopolimerizáveis que são polimerizadas por exposição a luz laser visível.

Antecedentes da Invenção

Domínio da Invenção

A presente invenção diz respeito a um processo para a preparação de composições fotoiniciadoras utilizáveis em composições fotopolimerizáveis. Refere-se também a composições fotopolimerizáveis que contêm as composições fotoiniciadoras da presente invenção, e a um processo para a preparação de uma fotoprotecção que utiliza uma composição fotopolimerizável que contém os fotoiniciadores de acordo com esta invenção.

Descrição da Técnica Anterior

Há muito tempo que se empregam fotoiniciadores em composições fotopolimerizáveis para iniciar fotopolimerização mediante exposição da composição à radiação actínica, e para aumentar a velocidade com que se efectua a polimerização.

Têm-se utilizado diversos compostos como fotoiniciadores. Por exemplo, D.P. Specht et al., revelam em Tetrahedron, Vol.38, No.9, páginas 1203 a 1211, 1982 num artigo intitulado "Ketocumarina - A New Class of Triplet Sensitizers" que 3,3'-carbonil-biscumarinas, que incluem os seus derivados

7,7'-dialquilamino, são sensibilizadores trípletos eficientes para composições fotopolimerizáveis.

Indicam também que estes compostos podem ser utilizados em películas de fotoproteção e são muito eficientes na gama de 480-50 nm, isto é, na gama laser visível.

Na Patente E.U.A. No. 4.289.844, publicada em 15 de Setembro de 1981, Specht et al, descrevem um sistema co-iniciador para composições fotopolimerizáveis que contem um compostos carbonilo e um activador.

O composto carbonilo é uma 3-cetocumarina, por exemplo 3,3'-carbonilbis (7-dietilaminocumarina). O activador pode ser escolhido entre diversos compostos como análogos da 3-cetocumarina amina, derivados de ácido acético, fosfinas, fosfites, bismutinas, arsinas, estibinas, ácido sulfinico e ésteres de ácido sulfinico sulfonas, α - e β -dicarbonilos, cetonas, bi-imidazoles e estanatos. Os exemplos de activadores incluem 2,3-bornanodiona (canforoquinona) e ésteres alquílicos de ácido p-dialquil-amino-benzoico. E ainda descrito que se podem empregar misturas de activadores, embora não sejam indicadas nenhuma combinação específicas.

No entanto, Specht et al., previnem que nem todos os activadores de fotopolimerização com radical livre operam com as suas cumarinas para dar o resultado desejado. De algumas combinações não se espera que proporcionem a velocidade desejada.

A Patente dos EUA, No. 4.147.552, de Specht et al., publicada em 3 de Abril de 1979 descreve, também composições sensíveis à luz que utilizam 3,3'-carbonyl-bis-(7-dietilaminocumarina) como fotossensibilizador. Este composto pode ser utilizado em combinação com outros sensibilizadores, sendo descrita 3-benzoyl-7-methoxycumarina como exemplo único desses co-sensibilizadores

Afirma-se que 3,3'-carbonyl-bis(7-dietilamino-cumarina) tem interesse particular quando se emprega laser como fonte luminosa.

Specht et al., na Patente EUA No.4.278.751, publicada em 4 de Julho de 1981, descrevem um sistema co-iniciador para uma composição fotopolimerizável. O co-iniciador contém uma cetocumarina amina substituída, por exemplo 3,3'-carbonyl-bis(7-dietilaminocumarina), e um activador como N-fenilglicina ou ácido N-metil indole-acético. Um exemplo comparativo (Exemplo 9) utiliza 3,3'-carbonyl-bis(7-dietilaminocumarina) e p-dimetilamino-benzoato de etilo como co-iniciador.

A Patente EUA No. 4.529.491 publicada em 16 de Julho de 1985, Hauw et al., descreve composições fotopolimerizáveis que empregam benzil e/ou fluorenona, uma bifenilil cetona e um agente redutor como fotossensibilizador. O agente redutor pode ser 4-dimetilamino-benzoato .

Na Patente dos EUA No.3. 756.827, publicada em 4 de Setembro de 1973, Chang descreve

composições fotopolimerizáveis que contêm um sistema fotossensibilizador que utiliza um composto cíclico cis α -dicarbonilo e um composto que absorve radiação actínica. O composto dicarbonilo pode ser 2,3-bornanodiona (canforoquinona) e o composto que absorve radiação actínica pode ser uma 7-dialquilamino-4-~~al~~quil-cumarina.

Também se pode utilizar bi-imidazoles (ou dímeros de imidazolilo) em sistemas fotoiniciadores para composições fotopolimerizáveis. As Patentes EUA. No.3.479.185 (publicada em 18 de Novembro de 1969, Chambers); 3.549.367 (publicada em 22 de Dezembro de 1970, Chang et al) e 4.252.887 (publicada em 24 de Fevereiro de 1981, Dessauer/) descrevem fotoiniciadores que contêm dímeros triarilimidazolilo. Estes compostos podem ser utilizados também em composições fotosensíveis formadores de cor, por exemplo as descritas nas Patentes dos EUA. No. 3.784.557 (publicada em 8 de Janeiro de 1974, Cescon); 3.445.233 (publicada em 20 de Maio de 1969, Cescon); 3.445.234 (publicada em 20 de Maio de 1969, Cescon, et al); 3.390.994 (publicada em 2 de Julho de 1968, Cescon); 3.615.481 (publicada em 26 de Outubro de 1971, Looney); 3.658.543 (publicada em 25 de Abril de 1972, Gerlach et al) e 4.247.618 (publicada em 27 de Janeiro de 1981, Dessauer et al).

Embora os fotoiniciadores descritos acima proporcionam de facto velocidades de fotopolimerização (fotovelocidades) utilizáveis, continua a haver necessidade de fotoiniciadores que proporcionam foto velocidades ainda maiores.

Por outro lado, com o^
aparecimento de lasers como fonte luminosa para a fotopo-
limerização, criou-se a necessidade de fotoiniciadores que
proporcionem fotovelocidades suficientemente rapidas para
ser possivel utilizar laser com potência relativamente peque_
na para polimerizar materiais fotopolimerizaveis, por exemplo
fotoprotecções, em escala de produção comercial.

Sumario da Invenção

A presente invenção propor-
ciona composições para iniciar a fotopolimerização de mate-
riais fotopolimerizaveis etilenicamente insaturados, compo-
sições que estas que compreendem:

- (a) 3,3'-carbonil-bis(7-dietilaminocumarina);
- (b) um éster alquilico de acido p-dialquilamino-benzoi-
co; e
- (c) um composto escolhido no grupo constituido por can-
foroquinona e um dimero de 2,4,5-t ifenilimidazolilo.

A presente invenção pro-
porciona tambem composições para iniciar a fotopolimerização
de materiais fotopolimerizaveis etilienicamente insaturados,
composições estas que compreendem:

- (a) 3,3'-carbonil-bis(7-dietilaminocumarina);
- (b) um éster alquilico de ácido p-dialquilamino-benzóico;
- (c) canforoquinona; e
- (d) um dímero de 2,4,5-trifenilimidazolilo.

De acordo com a presente invenção, proporcionam-se composições fotopolimerizáveis melhoradas que compreendem um composto polimerizável de adição que contém insaturação etilénica e uma composição de iniciação de fotopolimerização, em que o melhoramento compreende uma composição de iniciação de fotopolimerização que compreende:

- (a) 3,3'-carbonil-bis(7-dietilaminocumarina);
- (b) um éster alquilico de ácido p-alquilamino-benzóico;
- e
- (c) um composto escolhido no grupo constituído por canforoquinona e um dímero 2,4,5-trifenilimidazolilo.

Proporcionam-se também de acordo com a presente invenção, composições fotopolimerizáveis aperfeiçoadas que compreendem um composto polimerizável da adição que contém insaturação etilénica, e uma com-

posição de iniciação de fotopolimerização em que o aperfeiçoamento compreende uma composição de iniciação de fotopolimerização que compreende:

- (a) 3,3'-carbonil-bis(7-dietilaminocumarina);
- (b) um éster alquilico de ácido p-dialquilamino-benzoico;
- (c) canforoquinona; e
- (d) um dímero de 2,4,5-trifenilimidazolilo.

Esta invenção proporciona também um processo aperfeiçoado para a preparação de uma fotoproteção, o qual compreende a preparação de uma camada fotopolimerizável que contém um material polimerizável de adição e um sistema de iniciação de polimerização; e a exposição de uma porção da referida camada fotopolimerizável a luz actínica; e a lavagem da referida camada com uma solução que dissolve a porção não exposta da camada fotopolimerizável, em que o aperfeiçoamento compreende um sistema de iniciação de polimerização que compreende:

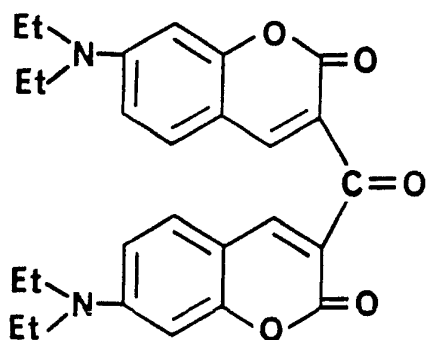
- (a) 3,3'-carbonil-bis(7-dietilaminocumarina);
- (b) um éster alquilico de ácido p-dialquilamino-benzoico
- e
- (c) um composto escolhido no grupo constituído por canforoquinona e um dímero de 2,4,5-trifenilimidazolilo;

De acordo com a presente invenção, proporciona-se também um processo aperfeiçoado para a preparação de uma fotoprotecção que compreende a preparação de uma camada fotopolimerizável que contém um material polimerizável de adição e um sistema de iniciação de polimerização; a exposição de uma porção da referida camada fotopolimerizável; a luz actínica; e a lavagem da referida camada com uma solução que dissolve a porção não exposta da camada fotopolimerizável em que o aperfeiçoamento compreende um sistema de iniciação de polimerização que compreende:

- (a) 3,3'-carbonil-bis(7-dietilaminocumarina);
- (b) um éster alquílico de ácido p-dialquilamino-benzoico;
- (c) canforoquinona; e
- (d) um dímero de 2,4,5-trifenilimidazolilo.

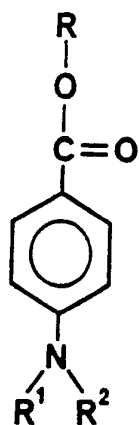
Descrição da Forma de Realização Preferida

A 3,3'-carbonil-bis(7-dietilaminocumarina) utilizada na prática da presente invenção tem a estrutura



em que "Et" representa grupos etilo.

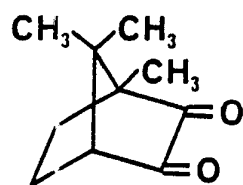
Os ésteres alquílicos de ácido p-dialquilamino-benzoico utilizados na invenção são compostos que têm a fórmula geral



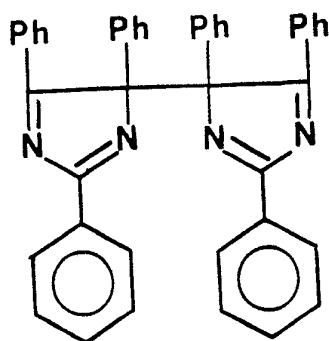
na qual

R, R¹ e R² podem ser iguais ou diferentes e são alquilo cada um, por exemplo alquilo C₁-C₇. Os exemplos destes compostos incluem, mas não lhes estão limitados, p-dimetilamino-benzoato de etilo, p-dietilamino-benzoato de etilo e p-dimetilamino-benzoato de 2-etil hexilo. Destes o p-dietilamino-benzoato de etilo é preferido.

A canforoquinona (tambem denominada 2,3-bornanodiona) tem a estrutura

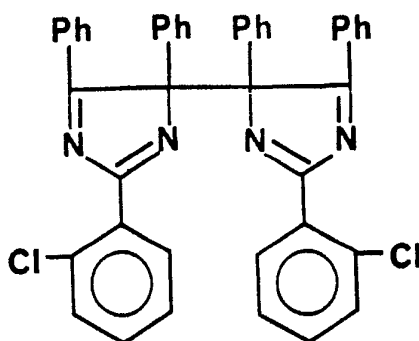


Os dimeros de 2,4,5-trifenilimidazolilo utilizaveis na presente invenção são compostos que têm a formula geral



na qual

"Ph" representz fenilo. Os exemplos destes compostos incluem, mas não lhes estão limitados, 2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-bi-imidazole; 2,2'-bis(o-metoxifenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-bi-imidazole e tetrafenil-benzimidazole. O composto preferido deste tipo é 2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-bi-imidazole que tem a estrutura



Num aspecto a presente invenção porporciona composições para iniciação de fotopolimerização que compreendem:

- (a) 3,3'-carbonil-bis(7-dietilaminocumarina);
- (b) um éster alquilico de acido p-dialquilamino-benzoico
- e
- (c) canforoquinona ou um dimero de 2,4,5-trifenilimidazolilo.

Estas composições são utilizáveis em composições fotopolimerizáveis que são curadas (fotopolimerizadas) por meio de radiação UV. No entanto, não proporcionam fotovelocidade suficiente para cura com luz laser, especialmente em relação à luz laser de fraca potência.

Num segundo aspecto, a presente invenção proporciona composições para a iniciação de fotopolimerização que compreendem:

- (a) 3,3'-carbonil-bis(7-dietilaminocumarina);
- (b) um éster alquílico de ácido p-dialquilamino-benzoico
- (c) canforoquinona; e
- (d) um dímero de 2,4,5-trifenilimidazolilo.

Descobriu-se de maneira completamente inesperada que quando todos estes quatro componentes estão presentes na composição fotoiniciadora produzem um efeito sinérgico na fotovelocidade. Assim, o fotoiniciador com quatro componentes proporciona fotovelocidades suficientemente rápidas que se pode fazer fotopolimerização em escala comercial com radiação UV ou com laser, mesmo com luz laser de potência relativamente pequena (isto é, menos de aproximadamente 20 milijoules).

Quando as composições fotoiniciadoras de presente invenção utilizam (1) 3,3'-car-

bonil-bis(7-dietilaminocumarina); (2) um éster alquílico de ácido p-dialquilamino-benzoico; e (3) canforoquinona ou um dímero 2,4,5-trifenilimidazolilo, cada um dos compostos é utilizado em quantidades que produzem um efeito sinérgico na velocidade com a qual as composições fotopolimerizáveis que os contêm polimerizam ou curam. Em geral, as quantidades destes compostos que produzem este efeito sinérgico são:

<u>Composto</u>	<u>Quantidade*</u>	<u>Quantidade*</u>	<u>Quantidade Preferida*</u>
3,3'-carbonil- -bis(7-dietilami nocumarina)	0,25- 2,5	0,25 - 2,5	0,32
éster alquili- co de um ácido p-dialquilamino- -benzoico	1 - 25	1-25	7,8
canforoquinona	-	0,3-25	3,9
dímero de 2,4,5- -trifenilimidazoli lo	0,3 -25	-	0,65

*

Porcentagem em peso baseada na quantidade de monômero monoetilenicamente insaturado contida na composição fotopolimerizável.

Quando as composições foto iniciadoras de acordo com a presente invenção (1) 3,3'-carbonil-bis(7-dietilaminocumarina); (2) um éster alquilico de ácido p-dialquilamino-benzoico; (3) canforoquinona e (4) um dímero de 2,4,5-trifenilimidazolilo, estes compostos são análogamente utilizados cada um em quantidades que produzem um efeito sinérgico na fotopolimerização e especialmente na fotopolimerização efectuada por meio de luz laser visível.

Em geral, as quantidades destes compostos que produzem tal efeito sinérgico são:

<u>Composto</u>	<u>Quantidade*</u>	<u>Quantidade Preferida *</u>
3,3'-carbonil-bis(7-dietilaminocumarina)	0,33 - 2,5	0,32
éster alquilico de um ácido p-dialquilamino-benzoico	7,5 - 30	7,8
canforoquinona	3,75 - 25	3,9
um dímero de 2,4,5-trifenilimidazolilo	0,62 - 25	0,65

* Percentagem em peso baseada na quantidade de monómero monoetilenicamente insaturado na composição fotopolimerizável

As quantidades dos compos-
tos utilizadas nas composições fotoiniciador s tambem po-
dem ser expressas em termos de percentagem em peso basea-
do no peso total da composição fotoiniciadora, isto é,
independentemente dos outros ingredientes da composição
fotopolimerizavel. Estas quantidades são as seguintes:

<u>Composto</u>	<u>Quantidade*</u>	<u>Quantidade**</u>	<u>Quantidade Preferida</u>
3,3'-carbonil- bis(7-dietilami nocumarina)	0,50-65,8	0,50 -65,8	2,5
éster alquilico de um acido p-di alquilamino-benzoi co	3,5 - 97,8	3,5-97,8	61,6
canforoquinona	-	1,08-95,2	30,78
dimero de 2,4,5-tri- fenilimidazolilo	1,08 -95,2	-	5,1

**

Percentagem em peso da composição fotoiniciadora to-
tal

<u>Composto</u>	<u>Quantidade**</u>	<u>Quantidade Preferida**</u>
3,3'-carbonil-bis -(7-dietilaminocu- marina)	0,41 - 17,39	2,5
éster alquilico de um ácido p-dial quilamino-benzoico	12,5 - 86,5	61,6
canforoquinona	6,1 - 74,7	30,8
dimero de 2,4,5-tri- fenilimidazolilo	1,1 - 68,3	5,1

As composições fotopolime-
rizáveis da presente invenção empregam ingredientes conven-
cionais, excepto que a composição fotoiniciadora é a descri-
ta acima de acordo com a presente invenção.

Tipicas destas composições
são as descritas na Patente EUA No.3.887.450 (concedida
em 3 de Junho de 1975 a Gilano et al.: Certificado de Ree-
xame B 13.887.450, concedido em 28 de Junho de 1983) que é
aqui incorporada por referencia. Assim, as composições foto-
polimericas da presente invenção compreendem em geral (I)
um material polimerizavel de adição que é um composto não
gasoso que contem pelo menos dois grupos etilenicos termi-
nais, por exemplo um éster de um poliol insaturado, uma ami-
da insaturada ou um éster vinflico;

- (2) um inibidor de polimerização de adição térmica;
- (3) um agente de ligação polimerica macromolecular e
- (4) uma composição de iniciação de fotopolimerização que compreende:
 - (a) 3,3'-carbonil-bis(7-dietilaminocumarina);
 - (b) um éster alquilico de acido p-dialquilamino-benzoico;
 - e
 - (c) canforoquinona ou dimero de 2,4,5-trifenilimidazolilo, ou uma composição de iniciação de fotopolimerização e sensibilização que compreende:
 - (a) 3,3'-carbonil-bis(7-dietilaminocumarina);
 - (b) um éster alquilico de acido p-dialquilamino-benzoico;
 - (c) canforoquinona; e
 - (d) um dimero de 2,4,5-trifenilimidazolilo.

As composições fotopolimerizaveis de acordo com a invenção incluem as que são reveláveis em meios aquosos e não aquosos. As duas composições polimerizaveis seguintes descrevem estas composições reveláveis aquosas e não aquosas (ou dissolvente organico) que podem ser utilizadas com os fotosensibilizadores da presente invenção;

COMPOSIÇÃO FOTOPOLIMERIZAVEL
REVELAVEL NÃO AQUOSA

<u>Componente</u>	<u>Peso %</u>
Poli(metacrilato de metilo)	52,5
Triacrilato de trimetilolpropano	18,3
Diacrilato de tetraetileno-glicol	15,8
Promotor de adesão	0,12
Corante	0,26

COMPOSIÇÃO FOTOPOLIMERIZAVEL
REVELAVEL AQUOSA

<u>Componente</u>	<u>Peso %</u>
Scripset 540*	65,40
Triacrilato de trimetilolpropano	22,60
Diacrilato de tetraetileno-glicol	11,30
Antioxidante	0,11
Promotor de adesão	0,35
Corante	0,25

* Copolimero de hemi-éster de anidrido malei-co-estireno vendido por Monsanto Co.

Da mesma maneira que as composições fotopolimerizaveis de acordo com a preesnte invenção o processo para a preparação de uma fotoprotecção de acordo com esta invenção utiliza fases de processamento

convencional, excepto que a composição fotopolimerizavel uti lizada no processo contem um dos sistemas de iniciação da presente invenção. Um processo convencional tipico para a preparação de uma fotoprotecção é descrito na patente EUA No.3.953.309 (concedida em 27 de Abril de 1976 a Gilano et al; Certificado de Reexame B1 3.953.309 emitido em 19 de Abril de 1983) que é incorporado na presente por referencia. Assim, um processo tipico de acordo com a presente invenção compreende (1) a preparação de uma camada fotopolimerizavel de uma composição polimerizavel de adição um sistema de iniciação de polimerização e um inibidor de polimerização de adição termica; (2) exposição de uma porção de camada fotopolimerizavel a luz actínica; (4) e lavagem da camada com uma solução que dissolve as porções não expostas da camada, em que o sistema de iniciação de polimerização compreende:

- (a) 3,3'-carbonil-bis(7-dietilaminocumarina);
- (b) um éster alquilico de acido p-dialquilamino-benzoi-co; e
- (c) canforoquinona ou um dimero de 2,4,5-trifenilimi-daazolilo, ou em que o sistema de iniciação de polimerização compreende:

- (a) 3,3'-carbonil-bis(7-dietilaminocumarina);
- (b) um éster alquilico de acido p-dialquilamino-ben-zoico;
- (c) canforoquinona; e

(d) um dímero de 2,4,5-trifenilimidazolilo.

Numa forma de realização preferida, o processo de acordo com a presente invenção emprega luz laser visível como luz actínica e sistema de iniciação de polimerização com quatro componentes, mencionado em ultimo lugar.

Descobriu-se também que este sistema de iniciação de polimerização com quatro componentes proporciona um processo especialmente preferido em que a luz actínica entre 480 e 520 nanómetros é luz laser visível com potencia relativamente fraca (isto é, menos de cerca de 20 milijoules).

Os exemplos que se seguem descrevem a presente invenção. Nestes exemplos, os compostos que se seguem são designados pelas abreviaturas seguintes:

<u>Composto</u>	<u>Abreviatura</u>
Canforoquinona	CAM
3,3'-carbonil-bis(7-dietilamino-cumarina)	BKC
dimetilamino-benzoato de etilo	EDMAB
2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5'- -tetrafenilbi-imidazole	BCIM

Em cada um dos exemplos que se seguem, preparam-se fotoprotecção pör meio da mistura dos seguintes ingredientes até se atingir uma mistura homogénea:

	<u>Quantidade (Peso %)</u>
Monómero acrilato multifuncional	31,1
Estireno	
Acrilato de butilo	51,8
Acido metacrílico	
Metacrilato de metilo	
Promotor de adesão	3,9
Corante	0,05

(Cont)

Antioxidante	0,02
Agente de fluxo	0,26
Fotosensibilizador indicado no Quadro A	Cf. Quadro A

Cada uma destas fotoprotecções foi experimentada em separado fazendo diminuir a composição fotoprotecção até uma espessura de 0,0381 mm (1,5 mil), secando a fotoprotecção e revestindo-a com uma película seca. A película seca de fotoprotecção foi seguida_{mente} laminada sobre uma placa de cobre e exposta numa experiência de sensibilidade de fotofluxo que empregou um fotoflash de 800 watt com um filtro Kodak Wratten No.75 que transmite 23% de luz entre 480 e 520 nanómetros, ou numa experiência de reflexão laser visível que empregou o laser visível Excellon DIS 2000 entre 2,0 e 5,0 watts, seguida por revelação em meio aquoso.

QUADRO A

Ex.No. (I ou C)*	Composição	Resultado fotofluxo		Resultado Laser VISIVEE
	Iniciadora (g/peso %) ¹	C/Filtro	S/filtro	
1 (C)	BKC (0,20/0,29%)	N.P	-	-
2 (C)	BKC (1,0/1,43%)	N.P	-	-
3 (C)	BKC (3,0/4,28%) EDMAB (6,0/8,6%)	0/0	-	N.P.**
4 (I)	BKC (0,25/0,36%) EDMAB (6,0/8,6%) CAM (3,0/4,28%)	0/10	-	-
5 (C)	EDMAB (3,0/4,28%) CAM (3,0/4,28%)	0+/3	1/9	-
6 (C)	EDMA (6,0/8,6%) CAM (3,0/4,28%)	0/2		N.P.
7 (C)	EDMAB (6,0/8,6%) CAM (6,0/8,6%)	0/3	0/9	-
8 (C)	EDMAB (9,0/12,86%) CAM (9,0/12,86%)	0/2	0/8+	-
9 (C)	EDMAB (6,0/8,6%) BCIM (3,0/4,28%)	0,0	-	N.P.

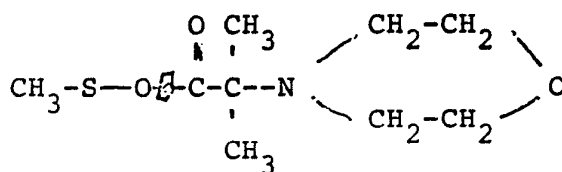
¹
Peso % = com base na quantidade de monómero monoetilehi-
camente insaturado na composição fotopolimerizá-
vel

(CONT)

Ex.No. (I ou C)*	Composição Iniciadora (g/peso%)	Resultado fotofluxo		Resultado LASER VISIVEL
		C/filtro	S/filtro	
10(C)	Cumarina 6 (1,0/1,43%) EDMAB (12,0/17,1%) BCIM (10,0/14,29%)	0/3	-	N.P.
11(C)	Cumarina 7 (1.0/1.43%) EDMAB (12.0/17.1%) BCIM (10.0/14.29%)	Matt/2	-	N.P.
12(C)	Cumarina 6 (0.5/0.71%) EDMAB (6.0/8.6%) BCIM (6.0/8.6%)	0/3	-	-
13(C)	Cumarina 7 (0.5/0.71%) EDMAB (6.0/8.6%) BCIM (6.0/8.6%)	Matt/2	-	-
14(C)	BKC (1.0/1.43%) BCIM (1.0/1.43%)	***S.P.	-	-
15(C)	BKC (1.0/1.43%) BCIM (5.0/7.14%)	0/1	-	-
16(I)	BKC (1.0/1.43%) EDMAB (0.5/0.71%) BCIM (1.0/1.43%)	S.P.	-	-
17(I)	BKC (1.0/1.43%) EDMAB (3.0/4.28%) BCIM (1.0/1.43%)	1/4	-	-

Ex.No. (I ou C)*	Composição Iniciadora (g/peso %)	Resultado c/Filtro	Fotofluxo s/filtro	Resultado LASER visível
18 (I)	BKC (1.0/1.43%) EDMAB (10.0/14.29%) BCIM (12.0/17.1%)	2/5	-	N.P.
19 (C)	EDMAB (3.0/4.28%) BCIM (0.5/0.71%) CAM (3.0/4.28%)	0+/3	2.9	-
20 (C)	EDMAB (3.0/4.28%) BCIM (1.0/1.43%) CAM (3.0/4.28%)	0+/3-	2/8	-
21 (C)	EDMAB (6.0/8.6%) BCIM (1.0/1.43%) CAM (3.0/4.28%)	0/0	1/8-	-
22 (C)	EDMAB (6.0/8.6%) BENZIL (1.5/2.14%) CAM (3.0/4.28%)	0/0	0/8	-
23 (C)	EDMAB (6.0/8.6%) etil-dimetil- tioxantona (0.5/0.71%) CAM (3.0/4.28%)	0/2	1/10	-

Irgacure^R 907 (vendido por Ciba Geigy =



Ex.No. (I ou C)*	Composição Iniciadora (g/peso%)	Resultado	Fotofluxo c/filtro s/filtro	RESULTADO LASER VISIVEL
24 (C)	EDMAB (3.0/4.28%) I-907 (2.0/2.86%) CAM (3.0/4.28%)	0/2	1/9	-
25 (C)	EDMAB (6.0/8.6%) Irgacure ^R 907* (0.26/0.37%) CAM (3.0/4.28%)	0/1	1/9	-
26 (I)	BKC (0.25/0.36%) EDMAB (6.0/8.6%) CAM (3.0/4.28%)	0/7	-	4.58
27 (I)	BKC (0.26/0.37%) EDMAB (6.0/8.6%) CAM (3.0/4.28%)	0+/7	7/14+	-
28 (C)	BKC (0.26/0.37%) EDMAB (6.0/8.6%) BCIM (0.6/0.86%) Benzoquinona (3.0/4.28%)	N.P.	-	N.P.
29 (C)	BKC (0.26/0.37%) EDMAB (6.0/8.6%) BCIM (0.6/0.86%) t-butil-antra- quinona (3.0/4.28%)	0/0	-	N.P.

Ex.No. (I ou C)*	Composição Iniciadora (g/peso %)	Resultado Fotofluxo		RESULTADO LASER VISIVEL
		c/filtro	s/filtro	
30(I)	BKC (0.26/0.37%) EDMAB (6.0/8.6%) BCIM (0.6/0.86%) CAM (1.5/2.14%)	1/6+	8/16+	-
31(I)	BKC (0.26/0.37%) EDMAB (6.0/8.6%) BCIM (0.6/0.86%) CAM (2.0/2.86%)	1/7-	7+/16+	-
32(I)	BKC (0.26/0.37%) EDMAB (6.0/8.6%) BCIM (0.6/0.86%) CAM (2.0/2.86%)	1/7-	8/16+	-
33(I)	BKC (0.25/0.36%) EDMAB (6.0/8.6%) BCIM (0.50/0.71%) CAM (3.0/4.28%)	1/7	-	4.66
34(I)	BKC (0.26/3.7%) EDMAB (6.0/8.6%) BCIM (0.6/0.86%) CAM (3.0/4.28%)	1+/7	-	4.66
35(I)	BKC (0.26/0.37%) EDMAB (6.0/8.6%) BCIM (0.5/0.71%) CAM (3.0/4.28%)	1+/7	9/14+	-

Ex.No. (I ou C)*	Composição Iniciadora (g/peso %)	Resultado Fotofluxo c/filtro s/filtro		RESULTADO LASER VISIVEL
---------------------	--	--	--	-------------------------------

36(I)	BKC (0.26/0.37%)			
	EDMAB (6.0/8.6%)	1+/7	9/16+	
	BCIM (0.6/0.86%)			
	CAM (3.0/4.28%)			

*

I = Invenção

C = Comparação

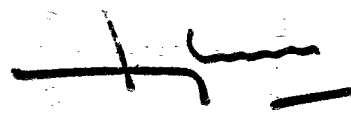
** N.P. = Nenhuma Polimerização

*** S.P. = Ligeira polimerização

**** Largura de Linha (max. = 5,00)

Nos exemplos acima, os números de coluna "RESULTADO FOTOFLUXO", dizem respeito a brilho/fase. Para poder ser considerado um resultado satisfatório, o brilho deve ser diferente de zero. O brilho presente na superfície de uma fotoprotecção pode ser utilizado como uma medida do grau de ataque superficial causado pela solução reveladora. Um grau elevado de brilho indicaria fraco ataque superficial que reflecte um grau elevado de reticulação e grande resistencia subsequente.

Inversamente, um acabamento mate com pouco brilho seria característico de pequena densidade de reticulação e fraca resistencia química indesejável. A fase (isto é, a quantidade de polimerização) deve ser 5 ou mais, embora o brilho seja o resultado menos importante. Analogamente, uma fase de 5 ou mais na experiencia de fotofluxo com o filtro ou 9 ou mais sem o filtro indicaria que a composição também curaria com reflexão laser visível. Assim por exemplo, é de esperar que os exemplos 30-36 curem com emprego de luz laser visível.



REIVINDICAÇÕES

1ª.- Processo para a preparação de uma composição para iniciar e sensibilizar a fotopolimerização ou fotoreticulação de materiais fotocuráveis etilenicamente insaturados, caracterizado pelo facto de se incluir na referida composição:

- (a) 3,3'-carbonil-bis(7-dietilaminocumarina);
- (b) um éster alquilico de ácido p-dialquilamino-benzoico; e
- (c) um composto escolhido no grupo constituído por canforoquinona e um dímero de 2,4,5-trifenilimidazolilo.

2ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o éster alquilico de ácido p-dialquilamino-benzoico ser p-dietilamino-benzoato de etilo.

3ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o componente c ser 2,2'-bis (o-clorofenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-bi-imidazol.

4ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o componente c ser 2,2'-(o-metoxifenil)- 4,4',5,5'-tetrafenil-bi-imidazol.

5ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o componente c ser canforoquinona.

6ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de os componentes a, b e c estarem presentes nas seguintes quantidades:

a, cerca de 0,5 a cerca de 65,8%

b, cerca de 3,5 a cerca de 97,8%

c, cerca de 1,08 a cerca de 95,2%.

em que,
todas as percentagens são em peso com base no peso total da composição.

7ª.- Processo para a preparação de uma composição para iniciar e sensibilizar a fotopolimerização ou foto-reticulação de materiais fotocuráveis etilenicamente insaturados, caracterizado pelo facto de se incluir na referida composição:

(a) 3,3'-carbonil-bis(7-dietilaminocumarina);

(b) um éster alquilico de ácido p-dialquilamino-benzoico

(c) canforoquinona; e

(d) um dímero de 2,4,5-trifenilimidazolilo.

8ª.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de o dímero de 2,4,5-trifenilimidazolilo ser 2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-bi-imidazol.

9ª.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de o dímero de 2,4,5-trifenilimidazolilo ser 2,2'-(o-metoxifenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-bi-imidazole.

10ª.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de o éster alquilico de acido p-dialquilamino-benzoico ser p-diethylamino-benzoato de etilo.

11ª.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de os componentes a, b e c estarem presentes nas seguintes quantidades

a, cerca de 0,5 a cerca de 65,8%

b, cerca de 3,5 a cerca de 97,8%

c, cerca de 1,08 a cerca de 95,2%

em que

todas as percentagens são em peso com base no peso total das composições.

12ª.- Processo para melhorar uma composição fotopolimerizável, que compreende um composto polimerizável de adição que contém insaturação etilenica e uma composição para iniciar e sensibilizar a fotopolimerização, caracterizado pelo facto de se incluir na referida composição para iniciar e sensibilizar a fotopolimerização:

- (a) 3,3'-carbonil-bis(7-dietilaminocumarina);
- (b) um éster alquilico de ácido p-dialquilamino-benzoico; e
- (c) um composto escolhido no grupo constituído por canforoquinona e um dímero de 2,4,5-trifenilimidazolilo.

13ª.- Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo facto de o éster alquilico de ácido p-dialquilamino-benzoico ser p-dialquilamino-benzoato de etilo.

14ª.- Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo facto de o componente c ser canforoquinona.

15ª.- Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo facto de o componente c ser 2,2'-bis-(o-clorofenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-bi-imidazol.

16ª.- Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo facto de o componente c ser 2,2'-bis-(o-metoxifenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-bi-imidazol.

17ª.- Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo facto de os componentes a, b e c estarem presentes nas seguintes quantidades:

a, cerca de 0,25 a cerca de 2,5%

b, cerca de 1 a cerca de 25%

c, cerca de 0,3 a cerca de 25%

em que

todas as percentagens são em peso, com base na quantidade de monómero mono-etilenicamente insaturado na composição fotopolimerizável.

18ª.- Processo para melhorar uma composição fotopolimerizável, que compreende um composto polimerizável de adição que contém insaturação etilenica, e uma composição para iniciar e sensibilizar a fotopolimerização, caracterizado pelo facto de se incluir na referida composição para iniciar e sensibilizar a fotopolimerização:

- (a) 3,3'-carbonil-bis(7-dietilaminocumarina);
- (b) um éster alquilico de ácido p-dialquilamino-benzoico;
- (c) canforoquinona; e
- (d) um dímero de 2,5,5-trifenilimidazolilo.

19ª.- Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo facto de o dímero de 2,4,5-trifenilimidazolilo ser 2,2'-(o-clorofenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-bi-imidazole.

20ª.- Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo facto de o dímero de 2,4,5-trifenilimidazolilo ser 2,2'-(o-metoxifenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-bi-imidazol.

21ª.- Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo facto de o éster alquilico de ácido p-dialquilamino-benzoico ser p-dietilamino-benzoato de etilo.

22ª.- Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo facto de os componentes a, b e c estarem presentes nas seguintes quantidades:

a, cerca de 0,33 a cerca de 2,5%

b, cerca de 7,5 a cerca de 30%

c, cerca de 3,75 a cerca de 25%

d, cerca de 0,62 a cerca de 25%

em que

todas as percentagens são em peso com base na quantidade de monómero mono-etilenicamente insaturado na composição fotopolimerizável.

23ª.- Processo para melhorar a preparação de um fotoprotector, preparação que compreende a produção de uma camada fotopolimerizável que contém um material polimerizável de adição de/e um sistema iniciador de polimerização; a exposição de uma porção da referida camada fotopolimerizável a luz actínica; e a lavagem da referida camada com uma solução que dissolve pelo porção não exposta da camada fotopolimerizável, caracterizado pelo facto de o sistema iniciador de polimerização compreender:

(a) 3,3'-ca bonil-bis(7-dietilaminocumarina);

(b) um éster alquílico de ácido p-dialquilamino-benzóico; e

(c) um composto escolhido no grupo constituído por canforoquinona e um dímero de 2,4,5-trifenilimidazolilo.

24ª.- Processo de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo facto de o éster alquilico de ácido p-dialquilamino-benzoico ser p-dietil-amino-benzoato de etilo.

25ª.- Processo de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo facto de o componente c ser canforoquinona.

26ª.- Processo de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo facto de o componente c ser 2,2'-bis-(o-clorofenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-bi-imidazol.

27ª.- Processo de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo facto de o componente c ser 2,2'-bis-(o-metoxifenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-bi-imidazol.

28ª.- Processo de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo facto de os componentes a, b e c estarem presentes nas seguintes quantidades:

a cerca de 0,25 a cerca de 2,5%

b, cerca de 1 a cerca de 25%

c, cerca de 0,3 a cerca de 25%



em que

todas as percentagens são em peso com base no peso de monómero mono-etilenicamente insaturado no material polimerizável.

29ª.- Processo para melhorar a preparação de um fotoprotector, preparação que compreende a produção de uma camada fotopolimerizável que contém um material polimerizável de adição de/e um sistema iniciador de polimerização; a exposição de uma porção da referida camada fotopolimerizável a luz actínica; e a lavagem da referida camada com uma solução que dissolve a porção não exposta da camada fotopolimerizável, caracterizado pelo facto de o sistema iniciador de polimerização compreender:

- (a) 3,3'-carbonil-bis(7-dietilaminocumarina);
- (b) um éster alquilico de ácido p-dialquilamino-benzoico;
- (c) canforoquinona; e
- (d) um dímero de 2,4,5-trifenilimidazolilo.

30ª.- Processo de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo facto de a luz actínica ser radiação laser.

31ª.- Processo de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo facto de a radiação laser ser radiação laser de fraca potencia.

32ª.- Processo de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo facto de o éster alquilico ser de acido p-dialquilamino-benzoico ser p-dietilamino-benzoato de de etilo.

33ª.- Processo de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo facto de o dímero de 2,4,5-trifenilimidazolilo ser 2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-bi-imidazol.

34ª.- Processo de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo facto de o dímero de 2,4,5-trifenil-imidazolilo ser 2,2'-bis(o-metoxifenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-bi-imidazol.

35ª.- Processo de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo facto de os compo-nentes a, b ,c e d estarem presentes nas seguintes quantidades:

a, cerca de 0,33 a cerca de 2,5%

b, cerca de 7,5 a cerca de 30%

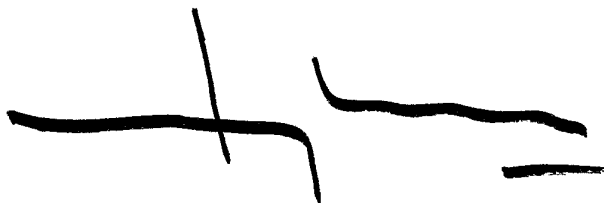
c, cerca de 3,75 a cerca de 25%

d, cerca de 0,62 a cerca de 25%

em que

todas as percentagens são em peso com base na quantidade de monómero monoetilenicamente insaturado no material polimerizável.

Lisboa, 6 de Novembro de 1987



J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10-A, 1.º
1200 LISBOA