



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101996900557936
Data Deposito	22/11/1996
Data Pubblicazione	22/05/1998

Priorità	3344/95
Nazione Priorità	CH
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	01	J		

Titolo

FOTOINIZIATORI COSTITUITI DA BORATI OTTENUTI DA MONOBORANI
--

DESCRIZIONE DELL'INVENZIONE INDUSTRIALE

a nome: CIBA-GEIGY AG

di nazionalità: svizzera

con sede in: BASILEA (Svizzera)

MI 96 A 2437

22 NOV. 1996

L'invenzione riguarda composizioni fotopolimerizzabili che contengono fotoiniziatori costituiti da borati, in particolare anche fotoiniziatori costituiti da borati monomolecolari.

L'impiego di borati come fotoiniziatori in combinazione con coiniziatori è noto dallo stato della tecnica. Così per esempio i brevetti US 4.772.530, 4.772.541 e 5.151.520 descrivono anioni di triarilalchilborati con coloranti cationici come per esempio cianine, rodamine ecc., come controioni. Questi composti vengono impiegati come fotoiniziatori. Nel brevetto US 4.954.414 si impiegano complessi di metalli di transizione cationici insieme con anioni di triarilalchilborati in composizioni fotopolimerizzabili. Dal brevetto US 5.055.372 è noto l'impiego di composti di ammonio quaternari come per esempio tetrametilammonio, piridinio, cetilpiridinio ecc., come controioni cationici rispetto ad un triarilalchilborato. In questa pubblicazione i borati vengono impiegati

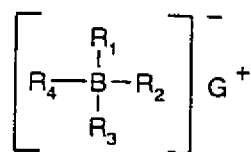
insieme con composti iniziatori costituiti da chetoni aromatici come coiniziatori in materiali fotoinduribili.

Nella tecnica per un ampio settore di applicazione dei fotoiniziatori, sussiste la necessità di composti reattivi stabili che possono venire impiegati come iniziatori in composizioni fotopolimerizzabili.

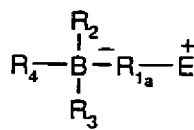
I composti costituiti da borati descritti nelle pubblicazioni citate in precedenza vengono impiegati come fotoiniziatori sempre in combinazione con coiniziatori. Nella tecnica è interessante sviluppare composizioni fotopolimerizzabili che contengono fotoiniziatori che anche senza l'aggiunta di coiniziatori sono sufficientemente reattivi per fare iniziare la fotopolimerizzazione. Sorprendentemente si è ora trovato che borati aventi determinati modelli di sostituzione possiedono queste proprietà.

Oggetto dell'invenzione è una composizione fotopolimerizzabile contenente

- a) almeno un composto etilenicamente non saturo polimerizzabile e
- b) almeno un composto di formule I oppure I' come fotoiniziatore unimolecolare



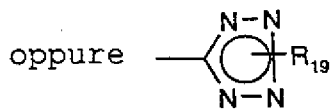
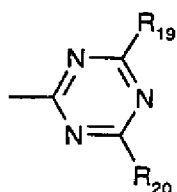
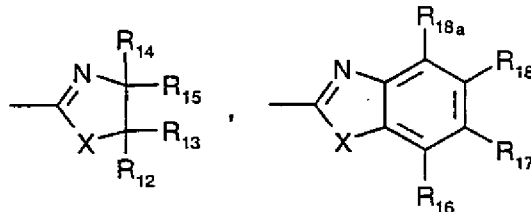
(I)



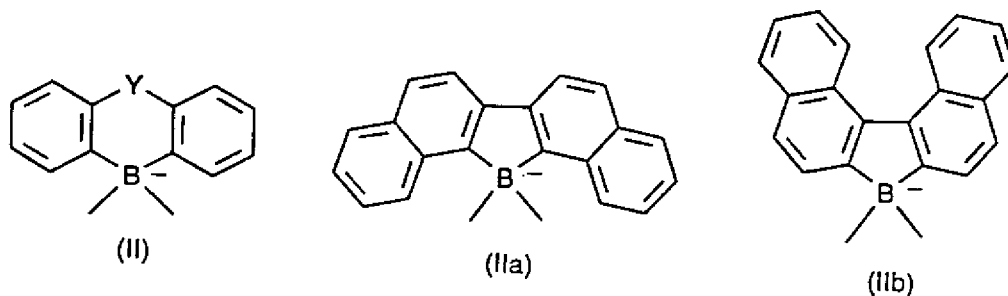
(I')

in cui R_1 , R_2 e R_3 indipendentemente l'uno dall'altro indicano fenile oppure un altro idrocarburo aromatico, con oppure senza eteroatomo, in cui questi radicali sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C_1 - C_{20} -alchile non sostituito oppure sostituito con OR_6 oppure con R_7R_8N , C_2 - C_{20} -alchile interrotto con uno o più radicali O, $S(O)_p$ oppure NR_5 , OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$,

alogeno, $R_9R_{10}P(O)_q$, CN e/o



oppure i radicali R_2 e R_3 formano ponti per cui si formano strutture di formule II, IIa oppure IIb



in cui gli anelli aromatici nelle formule II, IIa oppure IIb sono non sostituiti oppure sono sostituiti con C_1 - C_{20} -alchile, con C_2 - C_{20} -alchile interrotto con uno o più radicali O, $S(O)_p$ oppure NR_5 , OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, alogeno, $R_9R_{10}P(O)_q$, e/o $R_9R_{10}R_{11}Sn$;

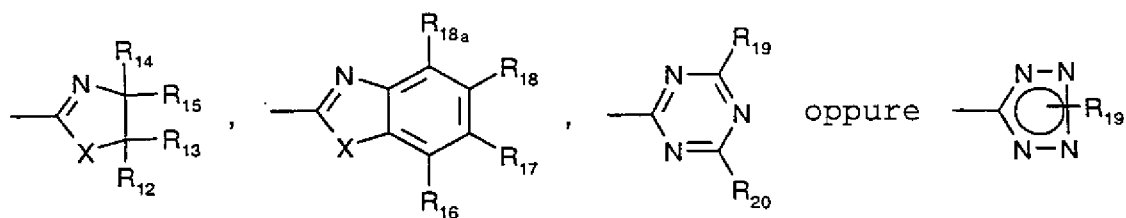
con le condizioni che almeno due dei radicali R_1 , R_2 e R_3 siano uguali e almeno due dei radicali R_1 , R_2 e R_3 siano radicali fenilici oppure radicali di idrocarburi aromatici sostituiti nelle due posizioni orto

oppure almeno un radicale R_1 , R_2 oppure R_3 è un radicale arilico stericamente voluminoso e gli altri radicali R_1 , R_2 oppure R_3 sono radicali fenilici oppure radicali di idrocarburi aromatici sostituiti in almeno una posizione orto;

R_{1a} indica un radicale di un idrocarburo aromatico bivalente in cui questo radicale è non sostituito oppure è sostituito con C_1 - C_6 -alchile, OR_6 , $R_6S(O)_pR_6$,

$OS(O)_2R_6$, NR_7R_8 , $C(O)OR_6$, $C(O)NR_8R_7$, $C(O)R_9$, $SiR_9R_{10}R_{11}$
oppure con alogeno oppure R_{1a} indica fenil- C_1-C_6 -
alchilene;

R_4 indica fenile oppure un altro radicale di
un idrocarburo aromatico con oppure senza eteroatomo,
in cui detti radicali sono non sostituiti oppure
sono sostituiti 1-5 volte con C_1-C_{20} -
alchile non sostituito oppure sostituito con OR_6
oppure con R_7R_8N , C_2-C_{20} -alchile interrotto con uno o
più radicali O , $S(O)_p$ oppure NR_5 , OR_6 , $R_6S(O)_p$,
 $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$,
 $R_9R_{10}R_{11}Sn$, alogeno, $R_9R_{10}P(O)_q$, CN e/o



oppure R_4 indica C_1-C_{20} -alchile, C_2-C_{20} -alchile
interrotto con uno o più radicali O , $S(O)_p$ oppure
 NR_5 , C_3-C_{12} -cicloalchile, C_2-C_8 -alchenile, fenil- C_1-C_6 -
alchile oppure naftil- C_1-C_3 -alchile in cui i radicali
 C_1-C_{20} -alchile, C_3-C_{12} -cicloalchile, C_2-C_8 -alchenile,
fenil- C_1-C_6 -alchile oppure naftil- C_1-C_3 -alchile sono
non sostituiti oppure sono sostituiti con OR_6 ,
 $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$,
 $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, alogeno, $R_9R_{10}P(O)_q$, e/o CN ;

Y indica $(CH_2)_n$, $CH=CH$, $C(O)$, NR_5 , O , $S(O)_p$ oppure $C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} (CH_2)_m$;

n è 0, 1 oppure 2;

m è 2 oppure 3;

p è 0, 1 oppure 2;

q è 0 oppure 1;

E sta per $R_{21}R_{22}R_{23}P$, $R_7R_{7a}R_8N$ oppure $R_6R_{6a}S$;

R_5 è idrogeno, C_1 - C_{12} -alchile, fenil- C_1 - C_6 -alchile oppure fenile, in cui i radicali fenil- C_1 - C_6 -alchile oppure fenile sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C_1 - C_6 -alchile, C_1 - C_{12} -alcossi e/o alogeno;

R_6 e R_{6a} , sono C_1 - C_{12} -alchile non sostituito oppure sostituito con alogeno, fenil- C_1 - C_6 -alchile oppure fenile, in cui i radicali fenil- C_1 - C_6 -alchile oppure fenile sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C_1 - C_6 -alchile, C_1 - C_{12} -alcossi e/o alogeno;

R_7 , R_{7a} e R_8 , indipendentemente l'uno dall'altro, sono C_1 - C_{12} -alchile non sostituito oppure sostituito con C_1 - C_{12} -alcossi, alogeno, OH, $COOR_6$ oppure CN, C_3 - C_{12} -cicloalchile, fenil- C_1 - C_6 -alchile oppure fenile, in cui i radicali fenil- C_1 - C_6 -alchile oppure fenile sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C_1 - C_6 -alchile, C_1 - C_{12} -alcossi e/o alogeno, oppure R_7 e R_8 , insieme con l'atomo di azoto al quale sono

legati, formano un anello a 5 membri oppure a 6 membri che può contenere inoltre atomi di ossigeno oppure atomi di zolfo;

R₉, R₁₀ e R₁₁, indipendentemente l'uno dall'altro, sono C₁-C₁₂-alchile, C₃-C₁₂-cicloalchile, fenil-C₁-C₆-alchile oppure fenile, in cui i radicali fenil-C₁-C₆-alchile oppure fenile sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C₁-C₆-alchile, C₁-C₁₂-alcossi e/o alogeno;

R₁₂, R₁₃, R₁₄ e R₁₅, indipendentemente l'uno dall'altro, sono idrogeno, C₁-C₁₂-alchile non sostituito oppure sostituito con C₁-C₁₂-alcossi, fenil-C₁-C₆-alchile non sostituito oppure sostituito 1-5 volte con C₁-C₆-alchile, C₁-C₁₂-alcossi oppure alogeno, oppure fenile non sostituito oppure sostituito 1-5 volte con C₁-C₆-alchile, C₁-C₁₂-alcossi oppure alogeno, oppure i radicali R₁₂, R₁₃, R₁₄ e R₁₅, insieme, formano un anello aromatico sul quale possono essere condensati ulteriori anelli aromatici;

R₁₆, R₁₇, R₁₈, R_{18a}, R₁₉ e R₂₀, indipendentemente l'uno dall'altro, sono idrogeno, C₁-C₁₂-alchile non sostituito oppure sostituito con C₁-C₁₂-alcossi, OH oppure alogeno oppure fenile non sostituito oppure sostituito con C₁-C₁₂-alchile, C₁-C₁₂-alcossi, OH oppure alogeno;

R_{21} , R_{22} e R_{23} , indipendentemente l'uno dall'altro, sono C_1-C_{12} -alchile, C_2-C_{12} -alchenile, C_3-C_{12} -cicloalchile, in cui i radicali C_1-C_{12} -alchile, C_2-C_{12} -alchenile, C_3-C_{12} -cicloalchile sono non sostituiti oppure sostituiti con R_6OCO oppure CN oppure R_{21} , R_{22} e R_{23} sono fenil- C_1-C_6 -alchile non sostituito oppure sostituito 1-5 volte con C_1-C_6 -alchile, C_1-C_{12} -alcossi oppure alogeno oppure fenile non sostituito oppure sostituito 1-5 volte con C_1-C_6 -alchile, C_1-C_{12} -alcossi oppure alogeno;

X è N , S oppure O ; e

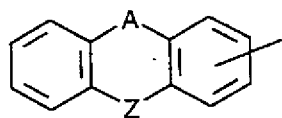
G è un radicale che può formare ioni positivi.

I composti di formule I e I' anche senza aggiunta di coiniziatori, sono iniziatori reattivi per la fotopolimerizzazione di composti etilenicamente non saturi.

I composti sono caratterizzati dal fatto che in primo luogo almeno due dei radicali R_1 , R_2 e R_3 sono uguali e in secondo luogo dal fatto che almeno due dei radicali R_1 , R_2 e R_3 sono radicali fenilici oppure radicali di idrocarburi aromatici sostituiti in entrambe le posizioni orto oppure almeno un radicale R_1 , R_2 oppure R_3 è un radicale arile stericamente voluminoso e gli altri radicali R_1 , R_2 oppure R_3 sono radicali fenilici

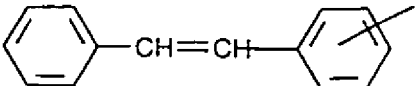
oppure radicali di idrocarburi aromatici sostituiti in almeno una posizione orto.

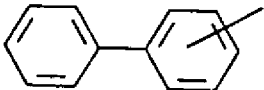
Idrocarburi aromatici come essi possono essere contenuti nei composti conformi all'invenzione, possono contenere per esempio uno o più, in particolare 1 oppure 2 eteroatomi. Come eteroatomi si prendono in considerazione per esempio N, O, P oppure S, preferibilmente N oppure O. Esempi di idrocarburi aromatici sono: fenile, 1- e 2-naftile, stilbenile, difenile, o-, m-, p-terfenile, trifenilfenile, fluorenile, binaftile, antracile, fenantrile, ferrocenile, pirenile, furan-2-ile oppure furan-3-ile, tiofen-2-ile oppure tiofen-3-ile, piridin-2-ile, piridin-3-ile oppure piridin-4-ile, pirimidinile, chinolile oppure isochinolile. Parimenti adatti sono i radicali di idrocarburi aromatici di formula

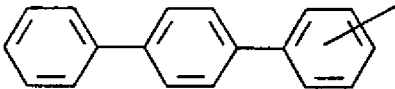


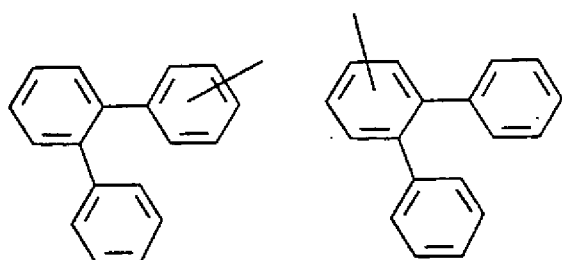
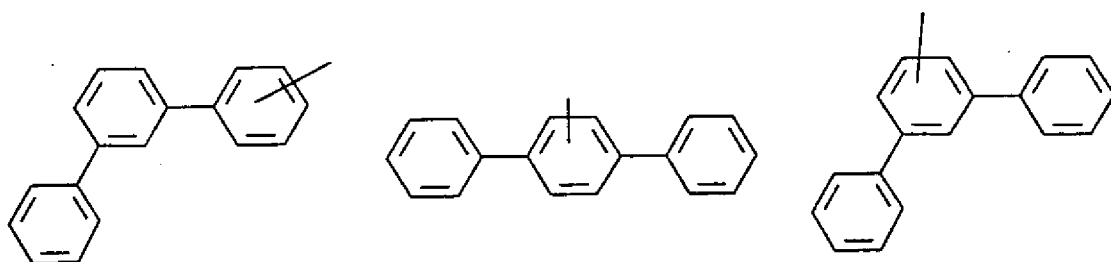
in cui A e Z, indipendentemente l'uno

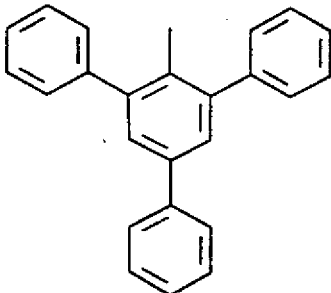
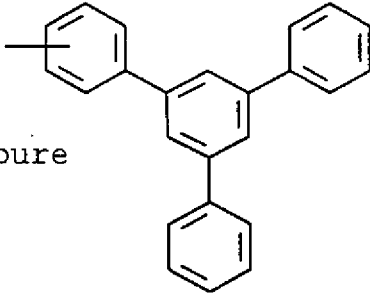
dall'altro, sono $-(CH_2)_n-$, $-C(O)-$, N, $S(O)_p$; n e p hanno i significati indicati sopra. Esempi di questi sono per esempio antracile, fluorenile, tiantrile, xantile, acridinile, fenazinile, fenotiazinile, fenossatiinile, fenossazinile.

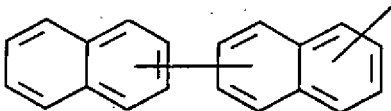
Stilbenile è  .

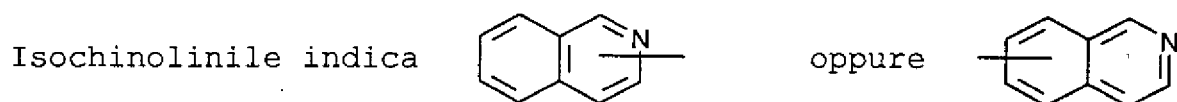
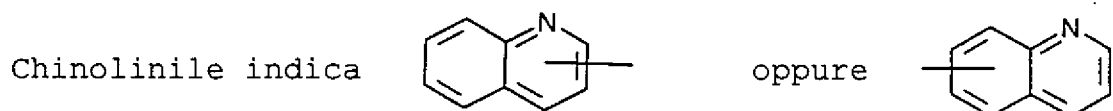
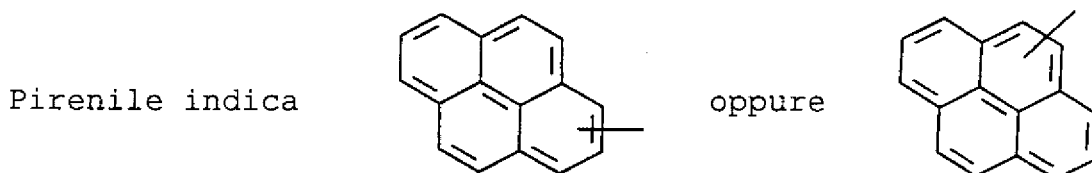
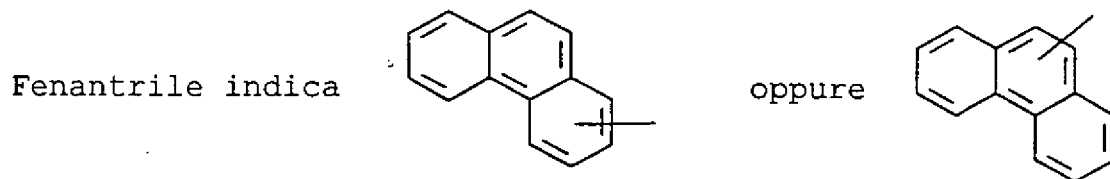
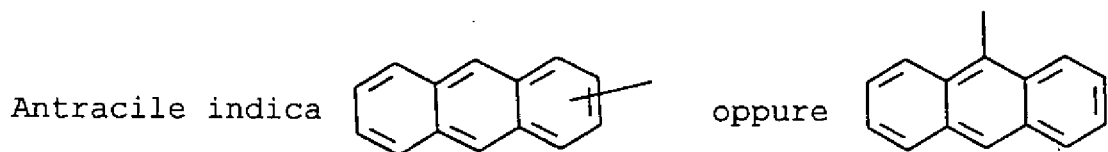
Bifenile indica 

o-, m- oppure p-terfenile sono 



Trifenilmetile indica  oppure 

Binaftile è 



Furanile è furan-2-ile oppure furan-3-ile.
Tiofenile indica tiofen-2-ile oppure tiofen-3-ile.
Piridinile indica piridin-2-ile, piridin-3-ile oppure
piridin-4-ile. Se i radicali fenile, stilbenile,
bifenile, o-, m- oppure p-terfenile, trifenilfenile,
naftile, binaftile, antracile, fenantrile, pirenile,
ferrocenile, furanile, tiofenile, piridinile,
chinolinile oppure isochinolinile sono sostituiti,

essi sono sostituiti 1 volta fino a 4 volte, per esempio 1 volta, 2 volte oppure tre volte, in particolare 1 volta oppure 2 volte. Sostituenti sull'anello fenile si trovano preferibilmente nella posizione 2-, 4-, 6-, nelle posizioni 2,6- oppure nelle posizioni 2,4,6 dell'anello fenile.

Con l'espressione "radicale arile stericamente voluminoso" come viene impiegata in questa domanda di brevetto, si devono intendere per esempio policicli, ossia radicali arilici a più nuclei. Questi sono per esempio anelli di idrocarburi condensati, con oppure senza eteroatomo, preferibilmente S, O oppure N, come per esempio 1- e 2-naftile, binaftile, antracile, fenantrile, pirenile, chinolile oppure isochinolile.

Con l'espressione "radicale arile stericamente voluminoso" si intendono però anche sequenze di anelli ossia anelli arilici collegati tramite legami semplici. Esempi di questi sono bifenile, o-, m- oppure p-terfenile oppure trifenilfenile.

C₁-C₂₀-alchile è lineare oppure ramificato e per esempio è C₁-C₁₂-, C₁-C₈-, C₁-C₆- oppure C₁-C₄-alchile. Esempi sono metile, etile, propile, isopropile, n-butile, sec-butile, iso-butile, terz-butile, pentile, esile, eptile, 2,4,4-trimetilpentile, 2-etilesile, ottile, nonile, decile, undecile,

dodecile, tetradecile, pentadecile, esadecile, eptadecile, ottadecile, nonadecile oppure icosile. Per esempio R_4 è C_1-C_8 -alchile, in particolare C_1-C_6 -alchile, preferibilmente C_1-C_4 -alchile, come per esempio metile oppure butile. Se R_1, R_2, R_3 e R_4 sono C_1-C_{20} -alchile sostituito con $R_9R_{10}R_{11}Si$, nel caso del radicale alchile si tratta per esempio di C_1-C_{12} -, in particolare di C_1-C_8 -, preferibilmente di C_1-C_4 -alchile, in particolare si preferisce metile.

C_1-C_{12} -alchile e C_1-C_6 -alchile sono parimenti lineari oppure ramificati e per esempio hanno i significati indicati sopra fino al corrispondente numero degli atomi di carbonio. $R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{6a}$ e R_{7a} sono per esempio C_1-C_8 -, in particolare C_1-C_6 -, preferibilmente C_1-C_4 -alchile come per esempio metile oppure butile. Sostituenti C_1-C_6 -alchilici per fenil- C_1-C_6 -alchile oppure per fenile sono in particolare C_1-C_4 -alchile, per esempio metile oppure butile.

C_2-C_{20} -alchile che è interrotto una volta oppure più volte con $-O-$, $-S(O)_p-$ oppure $-NR_5-$, è per esempio interrotto da 1 a 9 volte, per esempio da 1 a 7 volte oppure 1 volta oppure 2 volte con $-O-$, $-S(O)_p-$ oppure $-NR_5-$. Si hanno così per esempio unità strutturali come $-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$,

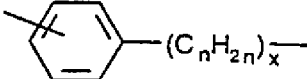
$[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y\text{-CH}_3$, in cui $y = 1-9$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{CH}_2\text{CH}_3$,
 $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$,
 $-\text{CH}_2\text{SCH}_3$ oppure $-\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$.

$\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -cicloalchile indica, per esempio, ciclopropile, ciclopentile, cicloesile, cicloottile, ciclododecile, in particolare ciclopentile e cicloesile, preferibilmente cicloesile.

Radicali $\text{C}_2\text{-C}_6$ -alchenilici possono essere insaturi una volta oppure più volte e, per esempio, sono allile, metallile, 1,1-dimetilallile, 1-butenile, 3-butenile, 2-butenile, 1,3-pentadienile, 5-esenile oppure 7-ottenile, in particolare allile. R_4 , come $\text{C}_2\text{-C}_6$ -alchenile, è per esempio $\text{C}_2\text{-C}_6$ -alchenile, in particolare $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alchenile.

Fenil- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alchile indica, per esempio, benzile, feniletile, α -metilbenzile, fenilpentile, fenilesile oppure α,α -dimetilbenzile, in particolare benzile. Si preferisce fenil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alchile, in particolare fenil- $\text{C}_1\text{-C}_2$ -alchile. Fenil- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alchile sostituito è sostituito 1 fino a 4 volte, per esempio 1 volta, 2 volte oppure 3 volte, in particolare 1 volta oppure 2 volte, sull'anello fenile.

Fenil- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alchilene ha due legami liberi uno dei quali è sull'anello fenilene e l'altro è sul

radicale alchilene:  con $x = 1$ fino a 6.

Fenile sostituito è sostituito 1 fino a 5 volte, per esempio 1 volta, 2 volte oppure 3 volte, in particolare 1 volta oppure 2 volte, sull'anello fenile. I sostituenti si trovano per esempio nella posizione 2-/6-, 2-/4- oppure 2-/4-/6- dell'anello fenile, preferibilmente nelle posizioni 2-/6- oppure 2-/4-/6-.

Naftil- C_1 - C_3 -alchile è per esempio naftilmetile, naftiletile, naftilpropile oppure naftil-1-metiletile, in particolare naftilmetile. In questo caso l'unità alchilica può trovarsi sia nella posizione 1 come anche nella posizione 2 dell'anello naftile. Naftil- C_1 - C_3 -alchile sostituito è sostituito 1 fino a 4 volte, per esempio 1 volta, 2 volte oppure 3 volte, in particolare 1 volta oppure 2 volte, sugli anelli aromatici.

C_1 - C_{12} -alcossi indica radicali lineari oppure ramificati e indica, per esempio, metossi, etossi, propossi, isopropossi, n-butilossi, sec-butilossi, iso-butilossi, terz-butilossi, pentilossi, esilossi, eptilossi, 2,4,4-trimetilpentilossi, 2-etilesilossi, ottilossi, nonilossi, decilossi oppure dodecilossi, in particolare metossi, etossi, propossi,

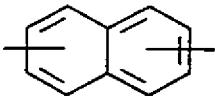
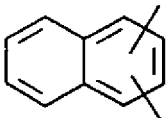
isopropossi, n-butilossi, sec-butilossi, isobutilossi, terz-butilossi, preferibilmente metossi.

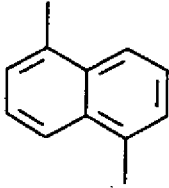
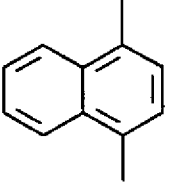
Alogeno indica fluoro, cloro, bromo e iodio, in particolare cloro, fluoro e bromo, preferibilmente cloro e fluoro.

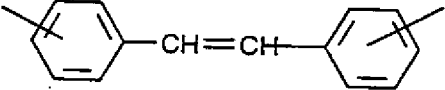
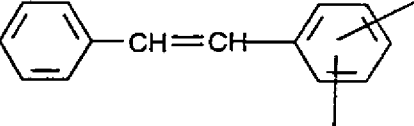
Se C_1-C_{20} -alchile è sostituito 1 volta oppure più volte con alogeno, vi sono, per esempio, da 1 fino a 3 oppure 1 oppure 2 sostituenti costituiti da alogeno sul radicale alchile.

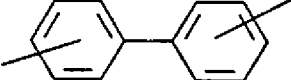
Se R_7 e R_8 , insieme con l'atomo di azoto al quale sono legati, formano un anello a 5 membri oppure a 6 membri che inoltre può contenere atomi di ossigeno oppure atomi di zolfo, si tratta in questo caso per esempio di anelli saturi oppure non saturi, per esempio si tratta di aziridina, pirrolo, pirrolidina, ossazolo, tiazolo, piridina, 1,3-diazina, 1,2-diazina, piperidina oppure morfolina.

Radicali di idrocarburi aromatici bivalenti sono per esempio fenilene, stilbenilene, bifenilene, o-, m- oppure p-terfenilene, trifenilfenilene, naftilene, binaftilene, antracenilene, fenantrilene, pirenilene, ferrocenilene, furanilene, tiofenilene, piridinilene, chinolinilene oppure isochinolinilene.

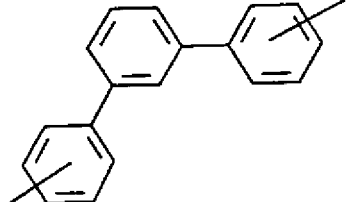
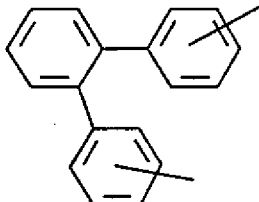
Naftilene sta per  oppure .

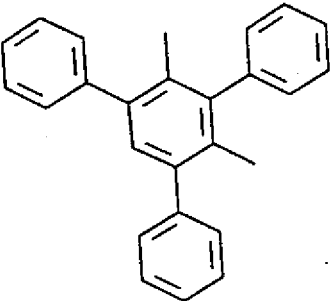
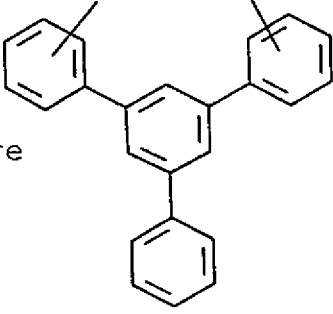
in particolare per  oppure .

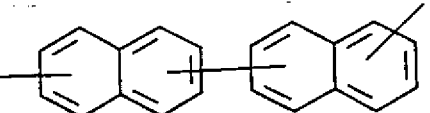
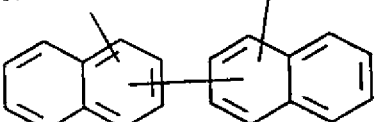
Stilbenilene è  oppure .

Bifenilene indica .

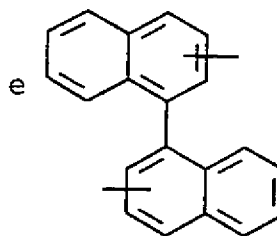
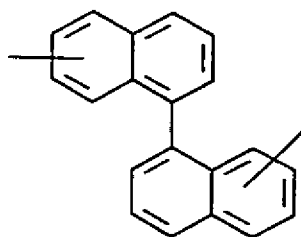
o-, m- oppure p-terfenilene sono .

 oppure .

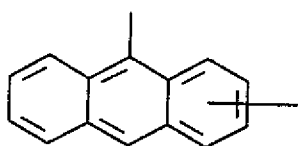
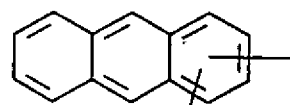
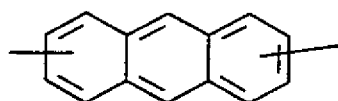
Trifenilfenilene indica  oppure .

Binaftilene è  , .

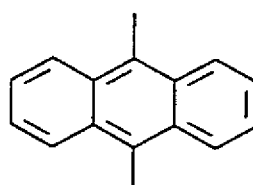
in particolare



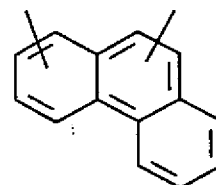
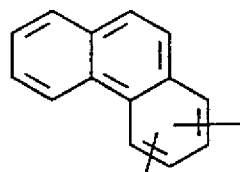
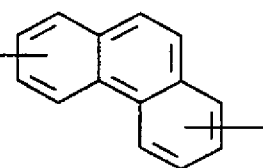
Antracilene indica



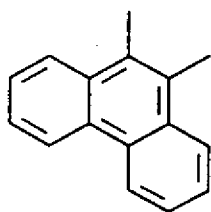
oppure



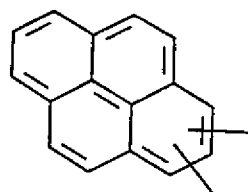
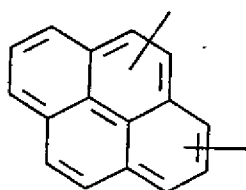
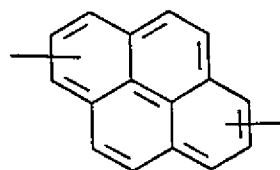
Fenantrilene sta per



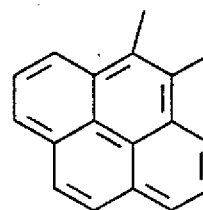
oppure



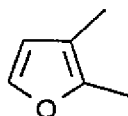
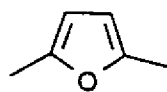
Pirenilene indica



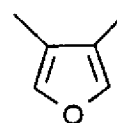
oppure

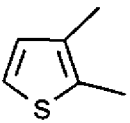
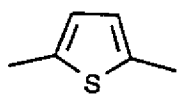
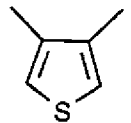


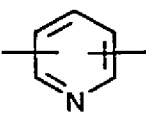
Furanilene è

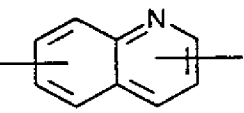
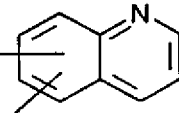
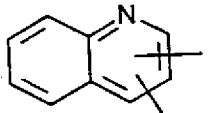


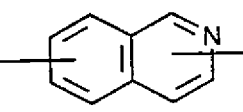
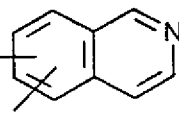
oppure

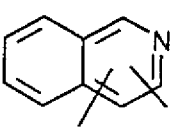
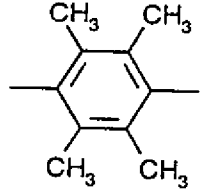


Tiofenilene indica  ,  oppure  .

Piridinilene sta per  .

Chinolinilene indica  ,  oppure  .

Isochinolinilene indica  ,  .

oppure  . 1,4-durilene è  .

Se i radicali fenilene, stilbenilene, bifenilene, o-, m- oppure p-terfenilene, trifenilfenilene, naftilene, binaftilene, antracilene, fenantrilene, pirenilene, ferrocenilene, furanilene, tiofenilene, piridinilene, chinolinilene oppure isochinolinilene sono sostituiti, essi sono sostituiti da 1 volta fino a 4 volte, per esempio 1 volta, 2 volte oppure 3 volte, in particolare 1 volta oppure 2 volte. Sostituenti sull'anello 1,4-fenilico

si trovano nella posizione 2-, 3-, 5- oppure 6, in particolare nella posizione 2 oppure 3 dell'anello fenile. Sostituenti sull'anello 1,3-fenilene si trovano nella posizione 2-, 4-, 5- oppure 6 in particolare nella posizione 4 oppure 5 dell'anello fenile.

Come controione G^+ rispetto al borato negativo nella formula I sono adatti in generale radicali che possono formare ioni positivi.

Questi, per esempio, sono metalli alcalini, in particolare litio oppure sodio, composti di ammonio quaternario, composti di solfonio e fosfonio, composti costituiti da complessi di metalli di transizione cationici oppure coloranti. Per i composti costituiti da borati unimolecolari di formula I G preferibilmente è ammonio oppure tetraalchilammonio.

Esempi di tetraalchilammonio sono, in particolare, tetrametilammonio oppure tetrabutylammonio. Sono adatti però anche ioni di trisalchilammonio, per esempio trimetilammonio. Ulteriori composti di ammonio quaternari interessanti sono per esempio trimetilcetilammonio oppure cetilpiridinio. Sono adatti controioni di fosfonio e di ammonio di formule $^+PR_wR_xR_yR_z$ e $^+NR_wR_xR_yR_z$, in cui R_w ,

R_x , R_y , R_z indipendentemente l'uno dall'altro, indicano idrogeno, alchile, cicloalchile, alchenile, fenile oppure arilalchile non sostituiti oppure sostituiti. Sostituenti per questi radicali alchilici, cicloalchilici, alchenilici, fenilici oppure arilalchilici sono, per esempio, alogenuri, ossidrile, eterocicloalchile (per esempio epossì, aziridile, ossetanile, furanile, pirrolidinile, pirrolile, tiofenile, tetraidrofuranile, ecc.), dialchilammino, ammino, carbossile, alchilcarbonile e arilcarbonile e arilossicarbonile e alcossicarbonile. L'azoto tetraivalente può anche essere un membro di un anello a 5 membri oppure a 6 membri, in cui questo anello, a sua volta, può essere condensato su altri sistemi ad anelli. Questi sistemi possono anche contenere ulteriori eteroatomi, per esempio S, N, O.

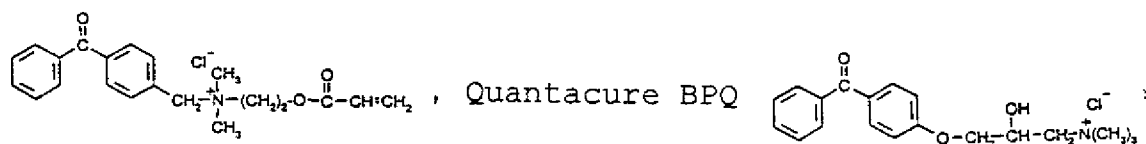
L'azoto tetraivalente può anche essere membro di un sistema ad anelli policiclici, per esempio, azoniapropellano. Questi sistemi possono anche contenere ulteriori eteroatomi, per esempio, S, N, O.

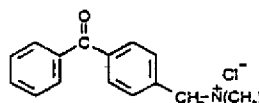
Parimenti adatti sono sali di poliammonio e sali di polifosfonio, in particolare bis-sali, in cui possono essere presenti i medesimi sostituenti come sono descritti sopra per i "mono"-composti.

I sali di ammonio e i sali di fosfonio possono

anche essere sostituiti con coloranti neutri (per esempio tioxanteni, tioxantoni, cumarine, chetocumarine, ecc.). Si ottengono tali sali mediante reazione dei sali di ammonio e dei sali di fosfonio, sostituiti con gruppi reattivi (per esempio epossì, ammino, ossidrili, ecc.), con opportuni derivati di coloranti neutri. Corrispondenti esempi sono descritti in EP-A 224967 (Quantacure QTX).

Parimenti i sali di ammonio e di fosfonio possono anche essere sostituiti con accettori di elettroni incolore (per esempio benzofenoni); esempi di questi sono Quantacure ABQ



e Quantacure BTC  della ditta

International Bio-Synthetics.

I composti di formula I sono reattivi anche quando essi come controione non contengono un colorante oppure un complesso di un metallo di transizione cationico ossia essi sono impiegabili anche se sono unimolecolari.

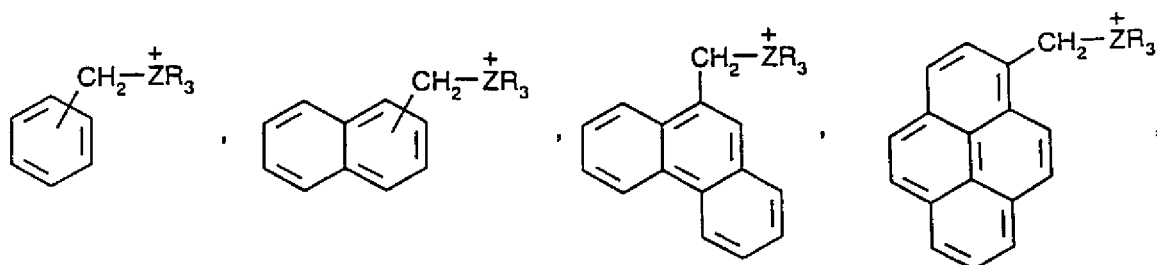
Oggetto dell'invenzione sono pertanto in particolare composti in cui G indica in particolare

un metallo del gruppo I del sistema periodico nel primo stadio di ossidazione, in particolare Na^+ , K^+ oppure Li^+ , oppure in cui G rappresenta MgZ_1^+ oppure CaZ_1^+ , in cui Z_1 indica un alogeno oppure $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alcossi, oppure G rappresenta un sale di ammonio, fosfonio oppure solfonio.

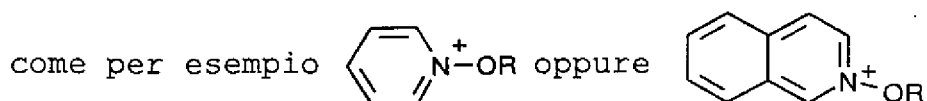
Un sale di ammonio oppure un sale di fosfonio è per esempio $\text{R}_a\text{R}_b\text{R}_c\text{R}_d\text{N}^+$ oppure $\text{R}_a\text{R}_b\text{R}_c\text{R}_d\text{P}^+$, in cui R_a , R_b , R_c e R_d , indipendentemente l'uno dall'altro indicano $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -alchile, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -cicloalchile, $\text{C}_2\text{-C}_9$ -alchenile, fenil- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alchile, naftil- $\text{C}_1\text{-C}_3$ -alchile oppure fenile.

La reattività dei composti costituiti da fotoiniziatori unimolecolari può venire aumentata naturalmente mediante aggiunta di coiniziatori come per esempio coloranti. Pertanto anche cationi di coloranti oppure composti cationici costituiti da complessi di coordinazione con metalli di transizione possono pertanto servire anche come controioni. Questi radicali agiscono quindi come coiniziatore per il borato.

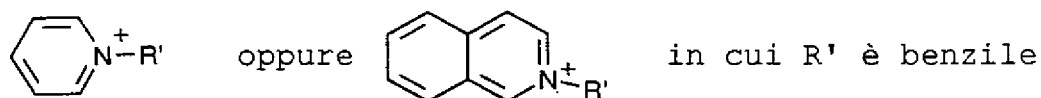
Come controioni positivi G^+ nel composto di formula I si possono impiegare per esempio anche i seguenti ioni:



in cui Z indica P, S oppure N e R indica un radicale alchile oppure arile. Inoltre sono adatti composti



(descritti da Yagci et al. in J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chem. 1992, 30, 1987 und Polymer 1993, 34(6), 1130) oppure composti come per esempio



oppure fenacile non sostituito oppure sostituito (descritti in JP-A Hei 7 70221). Nel caso di questi composti, gli anelli aromatici nel piridinio possono essere anche sostituiti.

Tetraalchilammonio è per esempio (C₁-C₁₀-alchile)₄N⁺, per esempio tetraesilammonio, tetraottilammonio, tetradecilammonio, tetrabutilammonio oppure tetrametilammonio. Si preferisce tetra(C₁-C₄-alchil)ammonio,

$N(C_1-C_4\text{alchile})_4^+$, in cui C_1-C_4 -alchile può avere i significati indicati sopra fino al corrispondente numero degli atomi di carbonio. Esempi per i corrispondenti composti di ammonio sono tetrametilammonio, tetraetilammonio, tetrapropilammonio oppure tetrabutilammonio, in particolare tetrametilammonio e tetrabutilammonio. Benzil-tri(C_1-C_4 -alchil)ammonio indica $C_6H_5-CH_2-N(C_1-C_4\text{alchile})_3^+$, in cui C_1-C_4 -alchile può avere i significati indicati sopra fino al corrispondente numero degli atomi di carbonio. Esempi di tali radicali sono benziltrimetilammonio, benziltriethylammonio, benziltripropilammonio e benziltributilammonio, in particolare benziltrimetilammonio e benziltributilammonio.

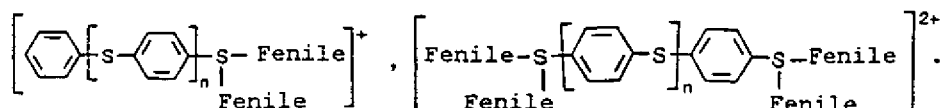
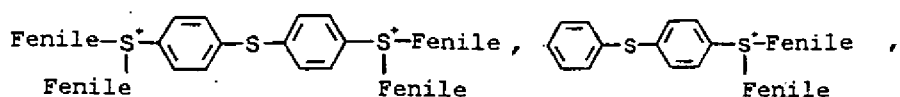
Come controioni positivi G^+ per il borato sono impiegabili anche ulteriori ioni di onio, per esempio ioni di iodonio oppure ioni di solfonio.

Esempi di tali controioni per il borato sono

radicali aventi la formula $R_q=\overset{R_o}{\underset{R_p}{S}}^+$ come descritti per

esempio in EP-A 555058 e in EP-A 690074.

Interessanti come controioni sono anche

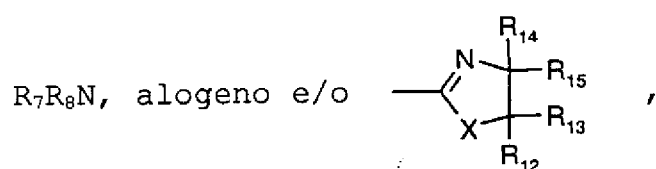


controione sono descritti nel brevetto US 4.954.414. Particolarmente interessanti sono bis(2,2'-bipiridin) (4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin)-rutenio, tris(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin)-rutenio, tris(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin)-ferro, tris(2,2',2"-terpiridin)-rutenio, tris(2,2'-bipiridin)-rutenio e bis(2,2'-bipiridin)(5-cloro-1,10-fenantrolin)-rutenio.

Coloranti adatti come controione sono per esempio cationi di triarilmetani, per esempio verde di malachite, indoline, tiazine, per esempio blu di metilene, xantoni, tioxantoni, ossazine, acridine, cianine, rodamine, fenazine, per esempio safranina, preferibilmente cianine e tioxantoni.

Si preferiscono composti di formula I e I' in cui R_1 e R_2 sono uguali.

Ulteriori composizioni interessanti sono quelle nelle quali i composti di formula I R_1 , R_2 e R_3 , indipendentemente l'uno dall'altro, indicano fenile oppure un altro idrocarburo aromatico con oppure senza eteroatomo, in cui questi radicali sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C_1 - C_6 -alchile non sostituito oppure sostituito con OR_6 oppure R_7R_8N , OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$,



oppure i radicali R_2 e R_3 formano ponti per cui si formano le strutture di formule II, IIa oppure IIb, R_4 indica fenile, C_1-C_{20} -alchile, C_3-C_{12} -cicloalchile, C_2-C_8 -alchenile, fenil- C_1-C_6 -alchile oppure naftil- C_1-C_3 -alchile;

R_{12} , R_{13} , R_{14} e R_{15} , indipendentemente l'uno dall'altro, indicano H, C_1-C_{12} -alchile oppure fenile oppure i radicali R_{12} , R_{13} , R_{14} e R_{15} , insieme, formano un anello aromatico sul quale possono essere condensati ulteriori anelli aromatici; e X è N oppure O.

Si devono mettere in evidenza composizioni nelle quali nel composto di formula I oppure I' R_4 indica C_1-C_{12} -alchile, allile, ciclopentile, cicloesile, benzile oppure naftilmetile.

In particolare si preferiscono quelle composizioni in cui nel composto di formula I e I', R_6 indica C_1-C_4 -alchile, trifluorometile oppure fenile non sostituito oppure sostituito 1-5 volte con C_1-C_6 -alchile, C_1-C_{12} -alcossi e/o con alogeno.

Composizioni interessanti sono quelle in cui nel composto di formula I e I' R_7 e R_8 , indicano C_1-C_4 -alchile, fenile, fenil- C_1-C_6 -alchile oppure insieme con l'atomo di azoto al quale sono legati, indicano

pirrolidino, piperidino oppure morfolino.

Si preferiscono inoltre composizioni in cui nel composto di formula I, R_1 e R_2 indicano 2,6-di(C_1 - C_6 -alchil)fenile, 2,6-di(C_1 - C_6)alcossifenile, 2,6-bis(trifluorometil)fenile, 2,6-di(alogeno)fenile, 2,4,6-tri(C_1 - C_6 -alchil)fenile, 2,4,6-tri(C_1 - C_6)alcossifenile, 2,4,6-tris(trifluorometil)fenile oppure 2,4,6-tri(alogeno)fenile.

Parimenti preferite sono composizioni in cui nel composto di formula I, R_1 e R_2 , indicano mesitile.

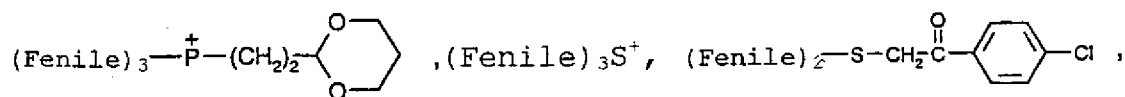
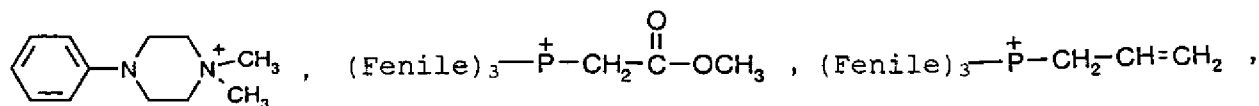
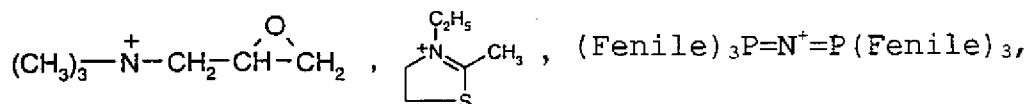
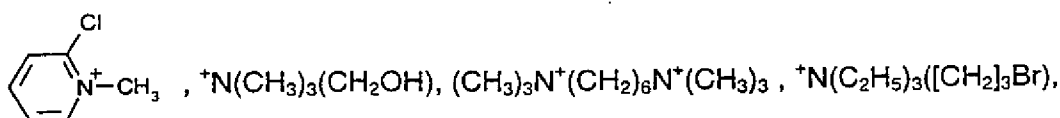
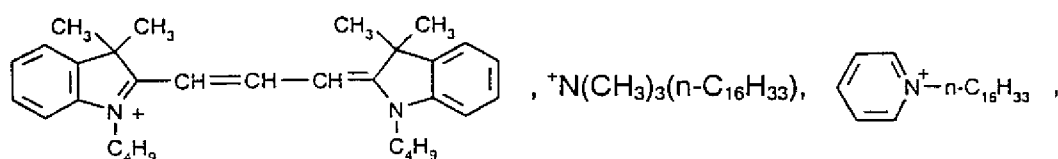
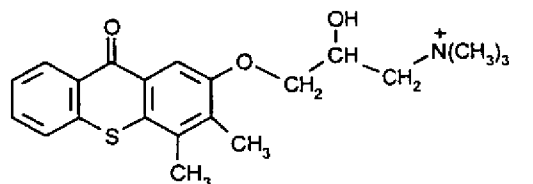
Ulteriori composizioni preferite sono quelle in cui nel composto di formula I, R_1 indica 1-naftile, 2-(C_1 - C_6 -alchil)naft-1-ile, 1-antracile, 9-antracile oppure ferrocenile.

Sono interessanti inoltre composizioni in cui nel composto di formula I, R_1 e R_2 indicano o-(C_1 - C_6 -alchil)fenile, o-(alogeno)fenile, o-(C_1 - C_6 -alcossi)fenile oppure o-trifluorometilfenile.

Si preferiscono inoltre composizioni in cui nel composto di formula I, R_1 e R_2 sono uguali e indicano fenile, naftile oppure antracile sostituito 1-5 volte con C_1 - C_4 -alchile e/o con alogeno, R_3 rappresenta fenile, bifenile, 1-naftile, 2-naftile, 9-antracile, 9-fenantrile oppure 1-pirenile non sostituito oppure sostituito con

alogeno oppure con C₁-C₄-alchile, R₄ indica fenile oppure C₁-C₄-alchile oppure R₂ e R₃ formano un ponte e si forma una struttura di formula II, in cui Y rappresenta un legame e G indica tetrametilammonio,

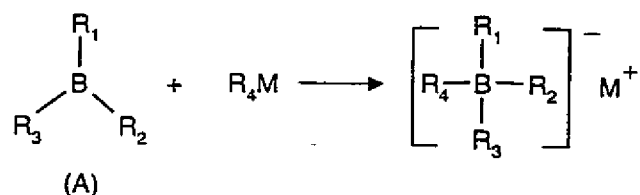
Safranina O catione



(Fenile)₂-S-CH₂-C₆H₄-OCH₃ oppure un composto di formula I', in cui R_{1a} indica naftilene ed E rappresenta trimetilammonio oppure dimetil-benzil-ammonio.

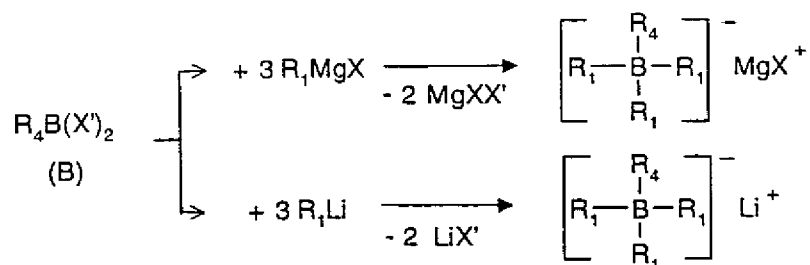
I composti di formula I possono venire ottenuti per esempio mediante reazione di triorganilborani (A)

con reagenti metallo-organici come per esempio composti di alchil-litio oppure reagenti di Grignard:



M è, per esempio, un metallo alcalino come Li oppure Na, oppure è MgX in cui X è un atomo di un alogeno, in particolare Br.

Un'altra possibilità per preparare composti di formula I è, per esempio, la reazione con alchildialogenoborani oppure con alchildialcossi-oppure alchildiaril-ossiborani (B) con composti metallo-organici, per esempio, reagenti di Grignard oppure composti organici del litio:



X indica alogeno, in particolare Br, X' indica alogeno, alcossi oppure arilossi. I significati degli altri radicali sono come indicati in precedenza.

Nel caso in cui G nella formula I indicata sopra indichi un altro radicale positivo come litio oppure

magnesio, questi composti possono venire ottenuti, per esempio, mediante reazioni di scambio di cationi.

Le condizioni di reazione nel caso della lavorazione con reagenti metallo-organici sono usuali in generale per l'esperto. Così, la reazione viene effettuata opportunamente in un solvente organico inerte, per esempio in un etere oppure in un idrocarburo alifatico, per esempio dietiletere, tetraidrofurano oppure esano.

Come reagenti metallo-organici per la preparazione dei poliborati conformi all'invenzione si prendono in considerazione, per esempio, composti del litio dei corrispondenti radicali di idrocarburi alifatici e aromatici. La preparazione dei reagenti di Grignard è usuale per l'esperto ed è descritta ripetutamente in testi e in altre pubblicazioni.

La reazione con il reagente metallo-organico viene effettuata opportunamente con esclusione dell'aria in un'atmosfera di un gas inerte, per esempio sotto azoto. La reazione viene effettuata di regola sotto raffreddamento a 0°C oppure ad una temperatura inferiore e mediante successivo riscaldamento fino a temperatura ambiente.

E' opportuno sottoporre ad agitazione la miscela di reazione. L'isolamento e la purificazione dei

prodotti viene effettuata parimenti secondo metodi generalmente noti all'esperto come per esempio, cromatografia, ricristallizzazione, ecc.

Se i composti di formula I conformi all'invenzione come catione contengono un radicale di un colorante, questi composti vengono preparati mediante una reazione di scambio di cationi di un corrispondente sale-borato con un colorante. I sali-borato adatti per lo scambio sono per esempio i sali di litio, magnesio, sodio, ammonio oppure tetraalchilammonio.

Se i composti di formula I come catione contengono un complesso di un metallo di transizione, questi composti vengono preparati in analogia ai metodi descritti nel brevetto US 4.954.414, colonna 7, sezione 2.

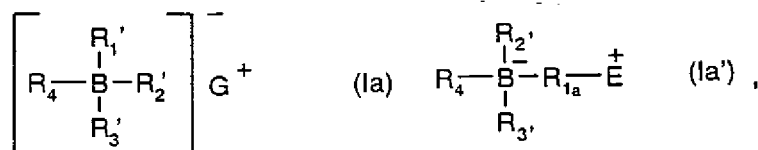
Preparazione di triorganilborani (A): La preparazione di alcuni alchil-diarilborani è descritta, per esempio, da A. Pelter et al. in Tetrahedron 1993, 49, 2965. La sintesi di alcuni triarilborani è stata illustrata da Doty et al. in J. Organomet. Chem. 1972, 38, 229, da Brown et al. in J. Organomet. Chem. 1981, 209, 1, Brown et al. in J. Amer. Chem. Soc. 1957, 79, 2302, e anche da Wittig et al. in Chem. Ber. 1955, 88, 962.

Preparazione di arildialogenoborani (B): La preparazione di alcuni alchildialogenoborani (B) è stata illustrata per esempio da Brown et al. in JACS 1977, 99, 7097 e nel brevetto US 3.083.288. Anche Mikailov et al. in Zh. Obshch. Khim. 1959, 29, 3405, e anche Tuchagues et al. in Bull. Chim. Soc. France, 1967, 11, 4160 descrivono la preparazione di tali composti. La preparazione di fenildifluoroborano è stata descritta da Nahm et al. in J. Organomet. Chem. 1972, 35,9.

Gli alchildialcossi- e alchildiarilossiborani possono venire preparati per esempio secondo diverse prescrizioni pubblicate, per esempio Brown et al. Organometallics 1983, 2, 1316; Brown et al. Organometallics 1992, 11 3094; Brown et al. J. Org. Chem. 1980, 2, 1316.

I borani necessari come edotti per i composti conformi all'invenzione possono venire ottenuti per esempio corrispondentemente ad uno dei metodi illustrati citati in precedenza.

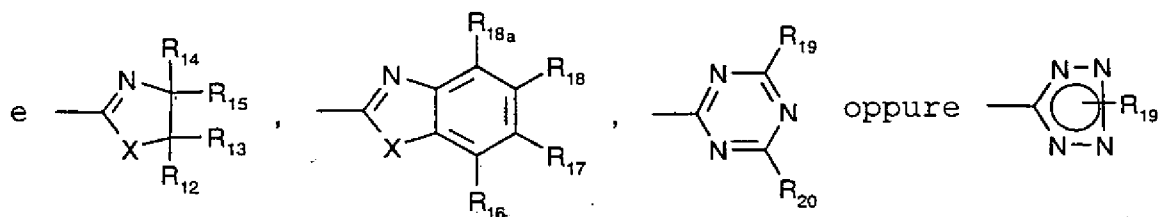
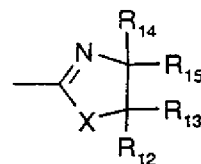
Conformi all'invenzione sono anche i composti di formule Ia e Ia'



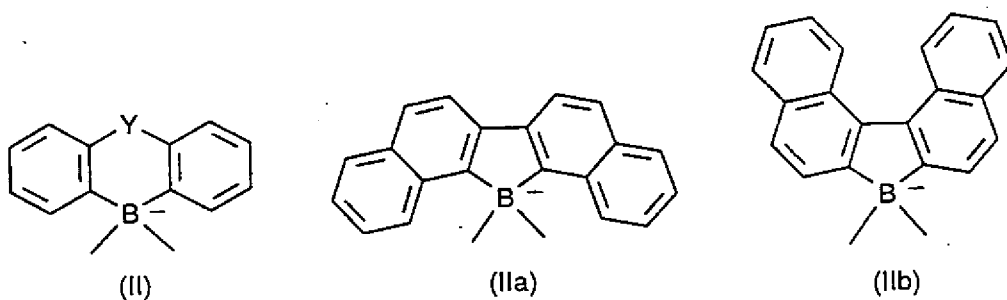
in cui

R_1' e R_2' , indipendentemente l'uno dall'altro, indicano fenile sostituito in almeno una posizione orto rispetto al legame con l'atomo di boro, con C_1 - C_{20} -alchile, con C_2 - C_{20} -alchile interrotto con uno o più radicali O, $S(O)_p$ oppure NR_5 , OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$,

$R_9R_{10}R_{11}Sn$, alogeno, $R_9R_{10}P(O)_q$, CN e/o



oppure i radicali R_1' e R_2' formano ponti per cui si formano strutture di formule II, IIa oppure IIb



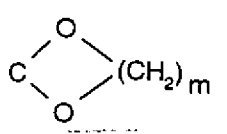
in cui gli anelli aromatici nella formula II sono non sostituiti oppure sono sostituiti con C_1 - C_{20} -alchile, C_2 - C_{20} -alchile interrotto con uno o più radicali O, $S(O)_p$ oppure NR_5 , OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N ,

$R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, alogeno, $R_9R_{10}P(O)_q$, e/o $R_9R_{10}R_{11}Sn$;

R_{1a}' indica un radicale di un idrocarburo aromatico bivalente in cui questo radicale è non sostituito oppure è sostituito con C_1-C_6 -alchile, OR_6 , $S(O)_pR_6$, $OS(O)_2R_6$, NR_6R_7 , $C(O)OR_6$, $C(O)NR_6R_7$, $C(O)R_9$, $SiR_9R_{10}R_{11}$ oppure alogeno oppure R_{1a}' indica fenil- C_1-C_6 -alchilene;

R_3' è un radicale aromatico voluminoso,

R_4 indica fenile, C_1-C_{20} -alchile, C_2-C_{20} -alchile interrotto con uno o più radicali O , $S(O)_p$ oppure NR_5 , C_3-C_{12} -cicloalchile, C_2-C_8 -alchenile, fenil- C_1-C_6 -alchile oppure naftil- C_1-C_3 -alchile, in cui i radicali C_1-C_{20} -alchile, C_3-C_{12} -cicloalchile, C_2-C_8 -alchenile, fenil- C_1-C_6 -alchile oppure naftil- C_1-C_3 -alchile sono non sostituiti oppure sono sostituiti con OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, alogeno, $R_9R_{10}P(O)_q$, e/o CN;

Y indica $(CH_2)_n$, $CH=CH$, $C(O)$, NR_5 , O , $S(O)_p$ oppure  ;

n è 0, 1 oppure 2;

m è 2 oppure 3;

p è 0, 1 oppure 2;

q è 0 oppure 1;

E sta per $R_{21}R_{22}R_{23}P$, $R_7R_{7a}R_8N$ oppure $R_6R_{6a}S$;

R_5 è idrogeno, C_1-C_{12} -alchile, fenil- C_1-C_6 -alchile oppure fenile, in cui i radicali fenil- C_1-C_6 -alchile oppure fenile sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C_1-C_6 -alchile, C_1-C_{12} -alcossi e/o alogeno;

R_6 e R_{6a} , indipendentemente l'uno dall'altro, sono C_1-C_{12} -alchile, fenil- C_1-C_6 -alchile oppure fenile, in cui i radicali fenil- C_1-C_6 -alchile oppure fenile sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C_1-C_6 -alchile, C_1-C_{12} -alcossi e/o alogeno;

R_7 , R_{7a} e R_8 , indipendentemente l'uno dall'altro, sono C_1-C_{12} -alchile, C_3-C_{12} -cicloalchile, fenil- C_1-C_6 -alchile oppure fenile, in cui i radicali fenil- C_1-C_6 -alchile oppure fenile sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C_1-C_6 -alchile, C_1-C_{12} -alcossi e/o alogeno, oppure R_7 e R_8 , insieme con l'atomo di azoto al quale sono legati, formano un anello a 5 membri oppure a 6 membri che può contenere inoltre atomi di ossigeno oppure atomi di zolfo;

R_9 , R_{10} e R_{11} , indipendentemente l'uno dall'altro, sono C_1-C_{12} -alchile, C_3-C_{12} -cicloalchile, fenil- C_1-C_6 -alchile oppure fenile, in cui i radicali fenil- C_1-C_6 -alchile oppure fenile sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C_1-C_6 -alchile, C_1-C_{12} -alcossi e/o alogeno;

R_{12} , R_{13} , R_{14} e R_{15} , indipendentemente l'uno dall'altro, sono idrogeno, C_1-C_{12} -alchile non sostituito oppure sostituito con C_1-C_{12} -alcossi, fenil- C_1-C_6 -alchile non sostituito oppure sostituito 1-5 volte con C_1-C_6 -alchile, C_1-C_{12} -alcossi oppure alogeno, oppure fenile non sostituito oppure sostituito 1-5 volte con C_1-C_6 -alchile, C_1-C_{12} -alcossi oppure alogeno, oppure i radicali R_{12} , R_{13} , R_{14} e R_{15} , insieme, formano un anello aromatico sul quale possono essere condensati ulteriori anelli aromatici;

R_{21} , R_{22} e R_{23} , indipendentemente l'uno dall'altro, sono C_1-C_{12} -alchile, C_2-C_{12} -alchenile, C_3-C_{12} -cicloalchile, in cui i radicali C_1-C_{12} -alchile, C_2-C_{12} -alchenile, C_3-C_{12} -cicloalchile sono non sostituiti oppure sostituiti con R_6OCO oppure CN oppure R_{21} , R_{22} e R_{23} sono fenil- C_1-C_6 -alchile non sostituito oppure sostituito 1-5 volte con C_1-C_6 -alchile, C_1-C_{12} -alcossi oppure alogeno oppure fenile non sostituito oppure sostituito 1-5 volte con C_1-C_6 -alchile, C_1-C_{12} -alcossi oppure alogeno; e

G è un radicale che può formare ioni positivi.

Si preferiscono composti in cui R_3' indica 1- oppure 2-naftile, binaftile, antracile, fenantrile, pirene, chinolile, isochinolile, bifenile, o-, m- oppure p-terfenile oppure trifenilfenile.

I significati dei radicali R_1' , R_2' e R_3' è uguale a quelli indicati per R_1 , R_2 e R_3 .

Secondo l'invenzione i composti di formula Ia possono venire impiegati come fotoiniziatori per la fotopolimerizzazione di composti etilenicamente insaturi oppure di miscele che contengono questi composti.

I composti di formula Ia che non contengono un radicale di un colorante come controione, sono impiegabili come fotoiniziatori monomolecolari.

Conformi all'invenzione pertanto sono in particolare quei composti di formula Ia in cui G indica un metallo del gruppo I del sistema periodico nel primo stadio di ossidazione, in particolare Na^+ , K^+ oppure Li^+ , oppure G indica MgZ_1^+ oppure CaZ_1^+ , in cui Z_1 indica un alogeno oppure C_1 - C_4 -alcossi, oppure G rappresenta un sale di ammonio, fosfonio oppure solfonio.

Per aumentare la reattività si può avere l'impiego naturalmente anche in combinazione con almeno un coiniziatore rispettivamente con un accettore di elettroni (c).

Si può effettuare l'impiego anche in combinazione con un altro fotoiniziatore e/o con altri additivi.

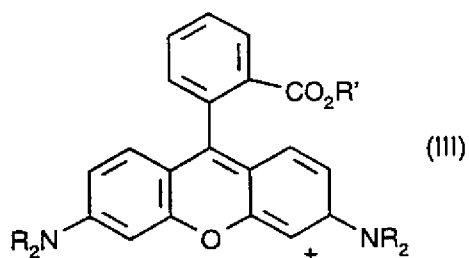
La composizione conforme all'invenzione oltre ai componenti (a) e (b) può anche contenere ancora altri fotoiniziatori (d) e/o altri additivi e anche almeno un coinziatore oppure rispettivamente un accettore di elettroni (c).

Coloranti adatti come accettori di elettroni che possono venire aggiunti come coiniziatori sono descritti per esempio nel brevetto US 5.151.520. Per esempio questi sono triarilmetani, per esempio verde di malachite, indoline, tiazine, per esempio blu di metilene, xantoni, tioxantoni, ossazine, acridine oppure fenazine, per esempio safranina.

Come coinziatore si possono impiegare anche i composti di complessi di metalli di transizione oppure composti di ioni di onio descritti sopra. Si possono impiegare coloranti cationici, neutri oppure anionici come coiniziatori per i composti conformi all'invenzione.

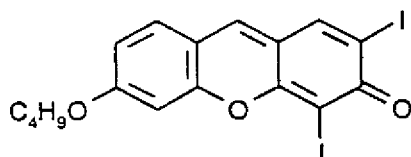
Coloranti cationici particolarmente adatti sono verde di malachite, blu di metilene, safranin O,

rodamine di formula III

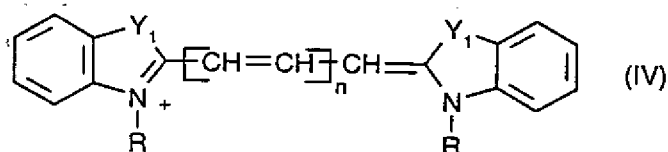


in cui R e R' indicano radicali alchilici oppure arilici per esempio Rhodamin B, Rhodamin 6G oppure Violamin R, ausserdem Sulforhodamin B oppure Sulforhodamin G.

Altri coloranti adatti sono fluoroni come sono descritti per esempio da Neckers et al, in J. Polym. Sci., Part A, Poly. Chem, 1995, 33, 1691-1703. Particolarmente interessante è

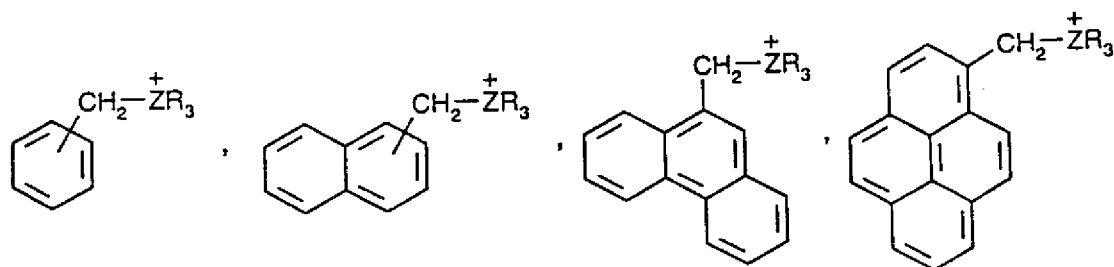


Esempi di ulteriori coloranti adatti sono cianine di formula IV



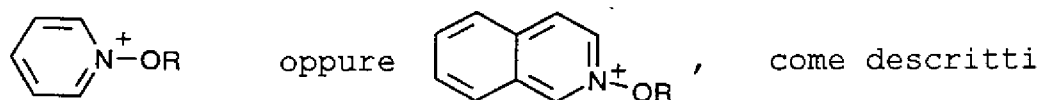
in cui R = alchile; n = 0, 1, 2, 3 oppure 4 e Y₁ = CH=CH, N-CH₃, C(CH₃)₂, O, S oppure Se. Cianine preferite sono quelle nelle quali Y₁ nella formula IV è C(CH₃)₂ oppure S.

Inoltre come coiniziatori sono adatti i seguenti composti di coloranti:

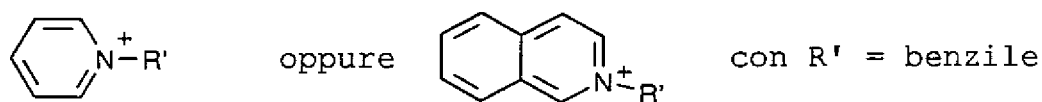


in cui Z indica P, S oppure N e R indica un radicale alchile oppure arile. Composti preferiti aventi le formule di cui sopra sono quelli nei quali ZR_3 è $N(CH_3)_3$, $N(C_2H_5)_3$ oppure $P(C_6H_5)_3$.

Parimenti adatti sono composti come per esempio,



per esempio da Yagci et al. in J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chem. 1992, 30, 1987 und Polymer 1993, 34(6), 1130 oppure, come per esempio,



oppure fenacile non sostituito oppure sostituito, descritti in JP-A Hei 7 70221. I composti di piridinio citati sopra possono essere sostituiti anche nell'anello di piridinio aromatico.

Altri coloranti adatti sono rilevabili, per esempio, dal brevetto US 4.902.604. Si tratta di

coloranti dell'azulene. Particolarmente interessanti come coiniziatori per i composti conformi all'invenzione sono i composti 1-18 indicati nelle colonne 10 e 11 di questo brevetto, nella Tabella.

Ulteriori adatti coloranti sono per esempio coloranti della merocianina, come sono descritti nel brevetto US 4.950.581 dalla colonna 6, riga 20 fino alla colonna 9, riga 57.

Come coiniziatori per i composti e le composizioni conformi all'invenzione si possono impiegare anche composti della cumarina. Esempi di questi sono indicati nel brevetto US 4.950.581 nelle colonne 11, riga 20 fino alla colonna 12, riga 42.

Altri coiniziatori adatti sono xantoni oppure tioxantoni come sono descritti per esempio nel brevetto US 4.950.581, colonna 12, riga 44 fino a colonna 13, riga 15.

Come coiniziatori si possono impiegare anche per esempio composti costituiti da coloranti anionici. Così per esempio come coiniziatori sono adatti anche rosa bengala, eosina oppure fluoresceina. Ulteriori coloranti adatti come per esempio della classe del triarilmetano oppure della classe azoica sono descritti per esempio nel brevetto US 5.143.818.

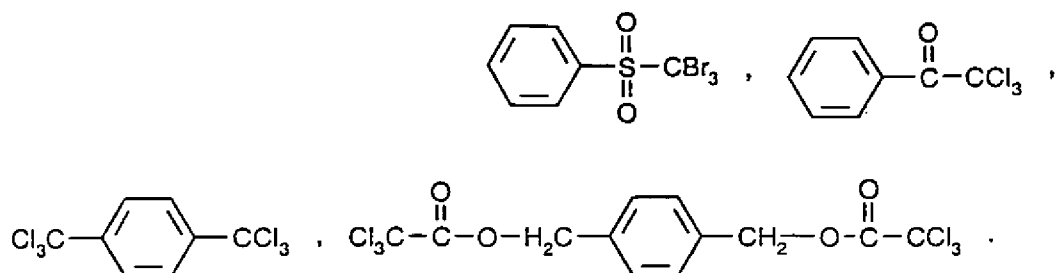
Ulteriori coiniziatori rispettivamente accettori

di elettroni (c) adatti sono benzopteridin-dioni (descritti in JP Hei 02 113002), benzofenoni sostituiti (per esempio chetone di Michler, Quantacure ABQ, Quantacure BPQ e Quantacure BTC della Ditta International Biosynthetics), triclorometiltriazine (descritte in JP Hei 01 033548), complessi di metalli (descritti in JP Hei 04 261405), porfirine (descritte in JP Hei 06 202548 e in JP Hei 06 195014), cumarine e chetocumarine (descritte in US 4.950.581 e in JP Hei 06 175557), p-amminofenil-composti (descritti in EP-A 475153), xanteni (descritti in JP Hei 06 175566) oppure coloranti di pirilio, di tiopirilio e di selenopirilio (descritti in JP Hei 06 175563).

Altri adatti composti accettori di elettroni rispettivamente coiniziatori sono indicati ulteriormente di seguito.

Sono interessanti anche composizioni nelle quali come ulteriore additivo si impiega un composto facilmente riducibile, in particolare un idrocarburo alogenato.

Come composti facilmente riducibili si prendono in considerazione idrocarburi alogenati. Esempi di questi sono in particolare

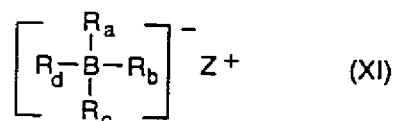


Per composto facilmente riducibile in questa relazione si devono intendere anche composti come sono descritti nel brevetto US 4.950.581, per esempio sali di iodonio, sali di solfonio, perossidi organici, composti con legami di alogenuro di carbonio (triclorometiltriazine), composti eterociclici dello zolfo e altri fotoiniziatori (α -amminochetoni). Altri additivi sono per esempio eterocicli come sono descritti nei brevetti e nelle domande di brevetto US 5.168.032, JP 02 244050, JP 02 054268, JP 01 017048 e DE 383308.

Ulteriori additivi sono per esempio immine aromatiche descritte in US 5.079.126, e diazo-composti aromatici descritti in US 5.200.292 (per esempio imminochinon-diazidi), tioli descritti in US 4.937.159 e tioli e N,N-dialchilaniline descritti in US 4.874.685. Si possono impiegare anche parecchi dei coiniziatori rispettivamente accettori di elettroni e additivi riportati in combinazione.

Oggetto dell'invenzione è anche una composizione

che oltre ai componenti (a) e (b) contiene almeno un composto di formula XI



in cui R_a , R_b , R_c e R_d , indipendentemente l'uno dall'altro, sono C_1 - C_{12} -alchile, trimetilsililmetile, fenile, un altro idrocarburo aromatico, C_1 - C_6 -alchilfenile, allile, fenil- C_1 - C_6 -alchile, C_2 - C_8 -alchenile, C_2 - C_8 -alchinile, C_3 - C_{12} -cicloalchile oppure radicali eterociclici saturi oppure non saturi, in cui i radicali fenile, un altro idrocarburo aromatico, fenil- C_1 - C_6 -alchile e un radicale eterociclico saturo oppure non saturo sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C_1 - C_{20} -alchile non sostituito oppure sostituito con OR_6 oppure R_7R_8N , con C_2 - C_{20} -alchile interrotto con uno o più radicali O , $S(O)_p$ oppure NR_5 , OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, alogeno, $R_9R_{10}P(O)_q$, e/o CN ,

p è 0, 1 oppure 2;

q è 0 oppure 1;

R_5 è idrogeno, C_1 - C_{12} -alchile, fenil- C_1 - C_6 -alchile oppure fenile in cui i radicali fenil- C_1 - C_6 -alchile oppure fenile sono non sostituiti oppure sono

sostituiti 1-5 volte con C_1-C_6 -alchile, C_1-C_{12} -alcossi e/o alogeno;

R_6 è C_1-C_{12} -alchile non sostituito oppure sostituito con alogeno, fenil- C_1-C_6 -alchile oppure fenile, in cui i radicali fenil- C_1-C_6 -alchile oppure fenile sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C_1-C_6 -alchile, C_1-C_{12} -alcossi e/o alogeno;

R_7 e R_8 indipendentemente l'uno dall'altro sono C_1-C_{12} -alchile non sostituito oppure sostituito con C_1-C_{12} -alcossi, con alogeno, con OH, con $COOR_6$ oppure con CN, C_3-C_{12} -cicloalchile, fenil- C_1-C_6 -alchile oppure fenile in cui i radicali fenil- C_1-C_6 -alchile oppure fenile sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C_1-C_6 -alchile, C_1-C_{12} -alcossi, e/o alogeno oppure R_7 e R_8 , insieme con l'atomo di azoto al quale sono legati, formano un anello a 5 oppure a 6 membri che può inoltre contenere atomi di ossigeno oppure di zolfo;

R_9 , R_{10} e R_{11} , indipendentemente l'uno dall'altro, sono C_1-C_{12} -alchile, C_3-C_{12} -cicloalchile, fenil- C_1-C_6 -alchile oppure fenile, in cui i radicali fenil- C_1-C_6 -alchile oppure fenile sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C_1-C_6 -alchile, C_1-C_{12} -alcossi e/o alogeno; e

Z è un radicale che può formare ioni positivi, in

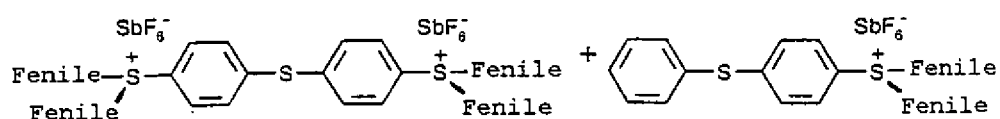
particolare metalli alcalini, ammonio, tetraalchilammonio, composti di fosfonio oppure solfonio.

I significati per C_1 - C_{12} -alchile, idrocarburi aromatici, C_1 - C_6 -alchilfenile, allile, fenil- C_1 - C_6 -alchile, C_2 - C_8 -alchenile, C_2 - C_8 -alchinile, C_3 - C_{12} -cicloalchile, un radicale eterociclico saturo oppure insaturo, un radicale che può formare ioni positivi, metallo alcalino, tetraalchilammonio e anche per i radicali da R_5 fino a R_{11} sono come indicati sopra per le formule I, I', Ia oppure Ia'.

Conforme all'invenzione è anche una composizione che contiene almeno un borato di formula I, I', Ia oppure Ia' e almeno un colorante che durante oppure dopo l'irradiazione varia il suo colore oppure perde il suo colore in cui questo colorante come catione può essere anche un componente del composto di formula I, I', Ia oppure Ia'. Esempi di tali coloranti sono coloranti della cianina oppure del pirilio.

Come già indicato, è anche possibile la combinazione dei composti-borati conformi all'invenzione con coiniziatori, per esempio anche quelli che agiscono come sensibilizzanti (= trasportatori di energia). In questo caso sono

molto efficaci anche in particolare combinazioni con parecchi diversi sensibilizzanti, come per esempio miscele dei composti-borati conformi all'invenzione con sali di "onio" e con tioxantoni oppure cumarine oppure coloranti. Sali di "onio" preferiti in queste miscele sono esafluorofosfato di difeniliodonio, esafluorofosfato di (p-ottilossifenil)(fenil)iodonio oppure corrispondenti altri anioni di questi composti come per esempio gli alogenuri; però anche sali di solfonio come per esempio sali di triarilsolfonio (Cyracure® UVI 6990, Cyracure® UVI-6974 da Union Carbide; Degacure® KI 85 da Degussa oppure SP-150 e SP-170 da Asahi Denka). Si preferisce per esempio una miscela dei composti-borati conformi all'invenzione con esafluorofosfato di difeniliodonio e con isopropiltioxantone, una miscela dei composti-borati conformi all'invenzione con esafluorofosfato di (p-ottilossifenil)(fenil)iodonio e con isopropiltioxantone, e anche una miscela dei composti-borati conformi all'invenzione con



(=Cyracure® UVI-6974) e con isopropiltioxantone.

In particolare è vantaggioso però aggiungere

alle miscele citate sopra, ancora un ulteriore fotoiniziatore del tipo α -amminochetone. Così per esempio, sono molto efficaci miscele costituite dai borati conformi all'invenzione con sali di "onio" e con tioxantoni oppure coloranti e con α -amminochetoni. Un esempio preferito è la miscela dei composti-borati conformi all'invenzione con esafluorofosfato di difeniliodonio oppure esafluorofosfato di (p-ottilossifenil)(fenil)iodonio, isopropiltioxantone e (4-metiltiobenzoil)metil-1-morfolino-etano. Come composto borato in queste miscele è particolarmente adatto il metil-dimesitil-(1-naftil)borato di tetrametilammonio.

Conformi all'invenzione pertanto sono anche composizioni che contengono oltre ai componenti (a) e (b) almeno un colorante neutro, anionico oppure cationico oppure un tioxantone e un composto di onio e anche quelle composizioni che contengono inoltre un fotoiniziatore a radicali, in particolare un α -amminocheton-composto.

I composti insaturi del componente (a) possono contenere uno o più doppi legami olefinici. Essi possono essere di basso peso molecolare (monomero) oppure di peso molecolare elevato (oligomero). Esempi di monomeri con un doppio legame sono alchil- oppure

idrossialchil-acrilati oppure -metacrilati come per esempio metil-, etil-, butil-, 2-etilesil- oppure 2-idrossietilacrilato, isobornilacrilato, metil- oppure etilmetacrilato. Sono interessanti anche silicone-acrilati. Ulteriori esempi sono acrilonitrile, acrilammide, metacrilammide, (met)acril-ammidi N-sostituite, vinilesteri come vinilacetato, vinileteri come isobutilviniletere, stirolo, alchilstirololi e alogenostirololi, N-vinilpirrolidone, vinilcloruro oppure vinilidencloruro.

Esempi di monomeri con più doppi legami sono etilenglicol-, propilen-glicol-, neopentilglicol-, esametilenglicol- oppure bisfenolo-A-diacrilato, 4,4'-bis(2-acriloilossietossi)-difenilpropano, trimetilolpropano-triacrilato, pentaeritritettriacrilato oppure tetraacrilato, vinilacrilato, divinilbenzolo, divinilsuccinato, diallilftalato, triallilfosfato, triallilisocianurato oppure tris(2-acriloiletil)isocianurato.

Esempi di composti più volte insaturi di peso molecolare elevato (oligomeri) sono resine epossidiche acrilate, poliesteri acrilati oppure contenenti gruppi di viniletere oppure gruppi epossidici, poliuretani e polieteri. Ulteriori esempi di oligomeri non saturi sono resine di poliesteri

insaturi che perlopiù vengono preparati da acido maleico, acido ftalico e da uno o più dioli, e che hanno pesi molecolari compresi tra circa 500 e 3.000. Inoltre, si possono impiegare anche monomeri e oligomeri di vinileteri ed anche oligomeri terminati con gruppi di maleato con catene principali di poliestere, poliuretano, polietere, poliviniletere ed epossido. In particolare sono ben adatte combinazioni di oligomeri e polimeri che portano gruppi di viniletere come sono descritti per esempio in WO 90/01512. Però si prendono in considerazione anche copolimeri derivati da monomeri funzionalizzati con vinileteri e con acido maleico. Tali oligomeri insaturi possono venire indicati anche come prepolimeri.

Particolarmente adatti sono per esempio esteri di acidi carbossilici etilenicamente insaturi e di polioli oppure poliepossidi e polimeri con gruppi etilenicamente insaturi nella catena oppure in gruppi laterali, come per esempio, poliesteri, poliammidi e poliuretani insaturi e loro copolimeri, resine alchidiche, polibutadiene e copolimeri del butadiene, poliisoprene e copolimeri di isoprene, polimeri e copolimeri con gruppi (met)acrilici nelle catene laterali e anche miscele di uno o più di tali polimeri.

Esempi di acidi carbossilici insaturi sono acido acrilico, acido metacrilico, acido crotonico, acido itaconico, acido cinnamico, acidi grassi insaturi come acido linolenico oppure acido oleico. Si preferiscono acido acrilico e acido metacrilico.

Come polioli sono adatti polioli aromatici e, in particolare alifatici e cicloalifatici. Esempi di polioli aromatici sono idrochinone, 4,4'-diidrossidifenile, 2,2-di(4-idrossifenil)propano e anche novolacche e resoli. Esempi di poliepossidi sono quelli a base dei polioli citati, in particolare dei polioli aromatici e di epicloridrina. Inoltre sono adatti come polioli anche polimeri e copolimeri che contengono gruppi ossidrilici nella catena del polimero oppure in gruppi laterali, come per esempio alcool polivinilico e suoi copolimeri oppure esteri idrossialchilici dell'acido polimetacrilico oppure loro copolimeri. Ulteriori polioli adatti sono oligoesteri con gruppi terminali ossidrilici.

Esempi di polioli alifatici e cicloalifatici sono alchilendioli con preferibilmente 2 fino a 12 atomi di carbonio, come etilenglicol, 1,2- oppure 1,3-propandiolo, 1,2-, 1,3- oppure 1,4-butandiolo, pentandiolo, esandiolo, ottandiolo, dodecandiolo, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicoli

con pesi molecolari preferibilmente compresi tra 200 e 1.500, 1,3-ciclopentandiolo, 1,2-, 1,3- oppure 1,4-cicloesandiolo, 1,4-diidrossimetilcicloesano, glicerina, tris(β -idrossietil)ammina, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritrite, dipentaeritrite e sorbite.

I polioli possono essere esterificati parzialmente oppure completamente con uno o diversi acidi carbossilici insaturi, in cui negli esteri parziali i gruppi ossidrilici liberi possono essere modificati, per esempio eterificati oppure possono essere esterificati con altri acidi carbossilici.

Esempi di esteri sono:

trimetilolpropantriacrilato, trimetiloletan
triacrilato, trimetilolpropantrimetacrilato,
trimetiloletantrimetacrilato, tetrametilen
glicoldimetacrilato, trietilenglicoldimetacrilato,
tetraetilenglicoldiacrilato, pentaeritritedi
acrilato, pentaeritritetetriacrilato, pentaeritritetetraacrilato,
dipentaeritritedi
acrilato, dipentaeritritetetraacrilato,
dipentaeritritepentaacrilato, dipentaeritrite
esaacrilato, tripentaeritriteottaacrilato,
pentaeritritedimetacrilato, pentaeritrite
trimetacrilato, dipentaeritritedimetacrilato,

dipentaeritritetetrametacrilato, tripentaeritrite
ottametacrilato, pentaeritritediitaconato,
dipentaeritritetrisitaconato, dipentaeritrite
pentaitaconato, dipentaeritriteesaitaconato,
etilenglicoldiacrilato, 1,3-butandiolo diacrilato,
1,3-butandioldimetacrilato, 1,4-butandioldiitaconato,
sorbitettriacrilato, sorbitetetraacrilato, triacrilato
modificato con pentaeritrite,
sorbitetetrametacrilato, sorbitepentaacrilato,
sorbiteesaacrilato, acrilati e metacrilati di
oligoesteri, glicerindi- e -triacrilato, 1,4-
cicloesandiacrilato, bisacrilati e bismetacrilati di
polietilenglicol con pesi molecolari compresi tra 200
e 1.500, oppure loro miscele.

Come componenti (a) sono adatte anche le ammidi
di acidi carbossilici insaturi, uguali oppure
diversi, di poliammine aromatiche, cicloalifatiche ed
alifatiche preferibilmente con 2 fino a 6, in
particolare con 2 fino a 4 gruppi amminici. Esempi di
tali poliammine sono etilendiammina, 1,2- oppure
1,3-propilendiammina, 1,2-, 1,3- oppure
1,4-butilendiammina, 1,5-pentilendiammina, 1,6-
esilendiammina, ottilendiammina, dodecilendiammina,
1,4-diamminocicloesano, isoforondiammina,
fenilendiammina, bisfenilendiammina, di- β -

amminoetiletere, dietilentriammina,
trietilentetraammina, di(β -amminoetossi)- oppure
di(β -amminopropossi)etano. Ulteriori adatte
poliammine sono polimeri e copolimeri, eventualmente
con ulteriori gruppi amminici nella catena laterale,
e oligoammidi con gruppi amminici terminali. Esempi
di tali ammidi non sature sono: metilen-bis-
acrilammide, 1,6-esametilen-bis-acrilammide,
dietilentriammin-tris-metacrilammide, bis(metacrilam
midopropossi-)etano, β -metacrilammidoetilmetacrilato
e N[(β -idrossietossi)etil]-acrilammide.

Adatti poliesteri insaturi e adatte poliammidi
insature derivano, per esempio, da acido maleico e da
dioli oppure da diammine. L'acido maleico può essere
parzialmente sostituito con altri acidi
bicarbossilici. Essi possono venire impiegati insieme
con comonomeri etilenicamente non saturi, per esempio
stirolo. I poliesteri e le poliammidi possono
derivare anche da acidi bicarbossilici e da dioli
oppure da diammine etilenicamente non saturi, in
particolare da quelli a lunga catena, per esempio con
6 fino a 20 atomi di carbonio. Esempi di poliuretani
sono quelli che sono costituiti da diisocianati
saturi oppure non saturi e da dioli rispettivamente
non saturi oppure saturi.

Sono noti polibutadiene e poliisoprene e loro copolimeri. Adatti comonomeri sono per esempio olefine come etilene, propene, butene, esene, (met)acrilati, acrilonitrile, stirolo oppure vinilcloruro. Polimeri con gruppi di (met)acrilato nella catena laterale sono parimenti noti. Si può trattare per esempio di prodotti di reazione di resine epossidiche a base di novolacche con acido (met)acrilico, di omopolimeri oppure copolimeri dell'alcool vinilico oppure di suoi idrossialchilderivati che sono esterificati con acido (met)acrilico, oppure si può trattare di omopolimeri e copolimeri di (met)acrilati che sono esterificati con idrossialchil(met)acrilati.

I composti fotopolimerizzabili possono venire impiegati da soli oppure in qualsiasi miscela. Si impiegano preferibilmente miscele di poliolo(met)acrilati.

Alle composizioni conformi all'invenzione si possono aggiungere anche agenti leganti, e ciò in particolare è opportuno quando nel caso dei composti fotopolimerizzabili si tratta di sostanze liquide oppure viscosse. La quantità dell'agente legante può essere per esempio di 5-95%, preferibilmente 10-90% ed in particolare di 40-90% in peso, riferito alla

sostanza solida totale. La scelta dell'agente legante viene effettuata a seconda del settore di applicazione e delle proprietà richieste per questo settore, come possibilità di sviluppo in sistemi di solventi acquosi e organici, adesione su substrati e sensibilità nei confronti dell'ossigeno.

Adatti agenti leganti sono per esempio polimeri aventi un peso molecolare di circa 5.000 fino a 2.000.000, preferibilmente di 10.000 fino a 1.000.000. Esempi sono: acrilati e metacrilati omopolimeri e copolimeri, per esempio, copolimeri ottenuti da metilmetacrilato/etilacrilato/acido metacrilico, poli(estere alchilico dell'acido metacrilico), poli(estere alchilico dell'acido acrilico); esteri ed eteri della cellulosa come acetato di cellulosa, acetatobutirrato di cellulosa, metilcellulosa, etilcellulosa; polivinilbutirrale, polivinilformale, caucciù ciclizzato, polieteri come polietilenossido, polipropilenossido, politetraidrofurano; polistirolo, policarbonato, poliuretano, poliolefine clorurate, polivinilcloruro, copolimeri di vinilcloruro/vinilidencloruro, copolimeri di vinilidencloruro con acrilonitrile, metilmetacrilato e vinilacetato, polivinilacetato, copoli(etilene/vinilacetato), polimeri come

policaprolattame e poli(esametilenadipammide), poliesteri come poli(etilenglicoltereftalato) e poli(esametilenglicolsuccinato).

I composti insaturi possono anche venire impiegati in miscela con componenti che formano pellicola non fotopolimerizzabili. Questi possono essere per esempio polimeri che essiccano fisicamente oppure loro soluzioni in solventi organici, come per esempio, nitrocellulosa oppure acetobutirrato di cellulosa. Questi possono essere però anche resine chimicamente oppure termicamente induribili, come per esempio poliisocianati, poliepossidi oppure resine di melammina. L'impiego contemporaneo di resine termicamente induribili è importante per l'impiego in cosiddetti sistemi ibridi, che, in un primo stadio, vengono fotopolimerizzati e, in un secondo stadio, vengono reticolati mediante trattamento termico.

Conformi all'invenzione sono anche composizioni in cui, oltre ai componenti (a) e (b) è contenuto almeno un coiniziatore, rispettivamente un accettore di elettroni (c), come per esempio un colorante neutro, cationico oppure anionico oppure una sostanza che assorbe la luce UV.

Adatti coloranti (c) sono descritti sopra. Sono adatti per esempio anche coloranti del benzoxantene,

benzotioxantene, della pironina oppure della porfirina.

Si preferiscono in particolarmente composizioni con derivati della cianina come colorante. In particolare si preferiscono cianine di formula IV, in cui $n = 1-4$, Y_1 è $C(CH_3)_2$ oppure S, e $R = C_1-C_{10}$ -alchile.

Sostanze che assorbono la luce UV adatte come coiniziatori oppure rispettivamente accettori di elettroni (c), sono per esempio derivati del tioxantone, cumarine, benzofenone, derivati del benzofenone oppure derivati di esaarilbisimmidazolo.

Adatti derivati di esaarilbisimmidazolo sono descritti per esempio nei brevetti US 3.784.557, 4.252.887, 4.311.783, 4.459.349, 4.410.621 e 4.622.286. Particolarmente interessanti sono derivati 2-o-clorofenil-sostituiti come per esempio 2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-1,1'-bisimmidazolo. Altre sostanze che assorbono la luce UV adatte in questa correlazione sono, per esempio, idrocarburi aromatici policiclici, come per esempio, antracene oppure pirene, e anche le triazine descritte in EP-A-137.452, in DE-A-27 18 254 e in DE-A-22 43 621. Ulteriori triazine adatte sono rilevabili dal brevetto US 4.950.581, colonna 14, riga 60 fino a

colonna 18, riga 44. In particolare sono interessanti trialogenometiltriazine, come per esempio 2,4-bis(triclorometil)-6-(4-stirolfenil)-s-triazina.

Le miscele fotopolimerizzabili oltre al fotoiniziatore possono contenere diversi additivi. Esempi di questi sono inibitori termici che devono impedire una precoce polimerizzazione, come per esempio idrochinone, derivati dell'idrochinone, p-metossifenolo, β -naftolo oppure fenoli dotati di impedimento sterico come per esempio 2,6-di-(terz-butil)-p-cresolo. Per aumentare la stabilità alla conservazione al buio si possono impiegare composti del rame come naftenato, stearato oppure ottoato di rame, composti del fosforo, come per esempio trifenilfosfina, tributilfosfina, trietilfosfito, trifenilfosfito oppure tribenzilfosfito, composti di ammonio quaternario come per esempio cloruro di tetrametilammonio oppure cloruro di trimetilbenzilammonio oppure derivati di idrossilammine, per esempio N-dietil-idrossilammina. Per escludere l'ossigeno dell'aria durante la polimerizzazione si possono aggiungere paraffina oppure sostanze tipo cera simili che, all'inizio della polimerizzazione a causa della mancanza di solubilità nei polimeri, migrano sulla superficie e

formano uno strato superficiale trasparente che impedisce l'ingresso dell'aria. Parimenti si può applicare uno strato impermeabile all'ossigeno. Come agenti fotoprotettori si possono aggiungere in minore quantità sostanze che assorbono la luce UV come per esempio quelle del tipo idrossifenil-benzotriazolo, idrossifenil-benzofenone, ammidi dell'acido ossalico oppure idrossifenil-s-triazina. Questi composti possono venire impiegati singolarmente oppure in miscele, con oppure senza aggiunta di ammine dotate di impedimento sterico (HALS).

Esempi di tali agenti che assorbono la luce UV ed agenti fotostabilizzanti sono

1. 2-(2'-idrossifenil)-benzotriazoli, per esempio, 2-(2'-idrossi-5'-metilfenil)benzotriazolo, 2-(3',5'-di-terz-butil-2'-idrossifenil)benzotriazolo, 2-(5'-terz-butil-2'-idrossifenil)benzotriazolo, 2-(2'-idrossi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)benzotriazolo, 2-(3',5'-di-terz-butil-2'-idrossifenil)-5-clorobenzotriazolo, 2-(3'-terz-butil-2'-idrossi-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazolo, 2-(3'-sec-butil-5'-terz-butil-2'-idrossifenil)benzotriazolo, 2-(2'-idrossi-4'-ottossifenil)benzotriazolo, 2-(3',5'-di-terz-amil-2'-idrossifenil)benzotriazolo, 2-(3',5'-bis-(α , α -dimetilbenzil)-2'-idrossifenil)benzotriazolo,

miscela di 2-(3'-terz-butil-2'-idrossi-5'-(2-ottilossicarboniletil)fenil-5-clorobenzotriazolo, 2-(3'-terz-butil-5'-[2-(2-etilesilossi)carboniletil]-2'-idrossifenil)-5-clorobenzotriazolo, 2-(3'-terz-butil-2'-idrossi-5'-(2-metossicarboniletil)fenil)-5-clorobenzotriazolo, 2-(3'-terz-butil-2'-idrossi-5'-(2-metossicarboniletil)fenil)benzotriazolo, 2-(3'-terz-butil-2'-idrossi-5'-(2-ottilossicarboniletil)fenil)benzotriazolo, 2-(3'-terz-butil-5'-[2-(2-etilesilossi)carboniletil]-2'-idrossifenil)benzotriazolo, 2-(3'-dodecil-2'-idrossi-5'-metilfenil)benzotriazolo, e 2-(3'-terz-butil-2'-idrossi-5'-(2-isoottilossicarboniletil)fenil)benzotriazolo, 2,2'-metilenbis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-il-fenolo]; prodotto di trans-esterificazione del 2-[3'-terz-butil-5'-(2-metossicarboniletil)-2'-idrossi-fenil]-benzotriazolo con polietilenglicol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2-$ con $R = 3'-terz-butil-4'-idrossi-5'-2H-benzotriazol-2-il-fenile$.

2. 2-idrossibenzofenoni, per esempio, il 4-idrossi-, 4-metossi-, 4-ottossi-, 4-decilossi-, 4-dodecilossi-, 4-benzilossi-, 4,2',4'-triidrossi-, 2'-idrossi-4,4'-dimetossi-derivato.

3. Esteri di acidi benzoici eventualmente sostituiti, per esempio, 4-terz-butil-fenilsalicilato,

fenilsalicilato, ottilfenil-salicilato,
dibenzoilresorcina, bis-(4-terz-butilbenzoil)-
resorcina, benzoilresorcina, estere 2,4-di-terz-
butilfenilico dell'acido 3,5-di-terz-butil-4-
idrossibenzoico, estere esadecilico dell'acido 3,5-
di-terz-butil-4-idrossibenzoico, estere ottadecilico
dell'acido 3,5-di-terz-butil-4-idrossibenzoico,
estere 2-metil-4,6-di-terz-butilfenilico dell'acido
3,5-di-terz-butil-4-idrossibenzoico.

4. Acrilati, per esempio, estere etilico oppure
estere isoottilico dell'acido α -ciano- β , β -
difenilacrilico, estere metilico dell'acido
 α -carbometossi-cinnamico, estere metilico oppure
estere butilico dell'acido α -ciano- β -metil-p-metossi-
cinnamico, estere metilico dell'acido α -carbometossi-
p-metossi-cinnamico, N-(β -carbometossi- β -cianovinil)-
2-metilindolina.

5. Ammine dotate di impedimento sterico, per esempio,
bis-(2,2,6,6-tetrametil-piperidil)-sebacato, bis-
(2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-succinato, bis-
(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-sebacato, bis(1,2,2,6,6-
pentametilpiperidil)-estere dell'acido n-butil-3,5-
di-terz-butil-4-idrossibenzilmalonico, prodotto di
condensazione ottenuto da 1-idrossietil-2,2,6,6-
tetrametil-4-idrossipiperidina e dall'acido

succinico, prodotto di condensazione ottenuto da N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-esametilendiammina e dalla 4-terz-ottilammino-2,6-dicloro-1,3,5-s-triazina, tris-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-nitrilotriacetato, tetrakis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butanetetraoato, 1,1'-(1,2-etandiil)-bis-(3,3,5,5-tetrametilpiperazinone), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-stearilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-n-butyl-2-(2-idrossi-3,5-di-terz-butylbenzil)-malonato, 3-n-ottil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dione, bis-(1-ottilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-sebacato, bis-(1-ottilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-succinato, prodotto di condensazione di N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-esametilendiammina e di 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, prodotto di condensazione di 2-cloro-4,6-di-(4-n-butylammino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina e di 1,2-bis-(3-amminopropilammino)etano, prodotto di condensazione di 2-cloro-4,6-di-(4-n-butylammino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina e di 1,2-bis-(3-ammino-propilammino)-etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dione, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-

piperidil)pirrolidin-2,5-dione, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-pirrolidin-2,5-dione.

6. Diammidi dell'acido ossalico, per esempio, 4,4'-diottilossi-ossanilide, 2,2'-dietossi-ossanilide, 2,2'-diottilossi-5,5'-di-terz-butil-ossanilide, 2,2'-didodecilossi-5,5'-di-terz-butil-ossanilide, 2-etossi-2'-etil-ossanilide, N,N'-bis-(3-dimetilamminopropil)-ossalamide, 2-etossi-5-terz-butil-2'-etilossanilide e una sua miscela con 2-etossi-2'-etil-5,4'-di-terz-butil-ossanilide, miscele di ossanilidi o- e p-metossi- e anche o- e p-etossi-di-sostituite.

7. 2-(2-idrossifenil)-1,3,5-triazine, per esempio, 2,4,6-tris(2-idrossi-4-ottilossifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-idrossi-4-ottilossifenil)-4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2,4-diidrossifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis-(2-idrossi-4-propilossifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-idrossi-4-ottilossifenil)-4,6-bis-(4-metilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-idrossi-4-dodecilossifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-idrossi-4-(2-idrossi-3-butilossi-propilossi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-idrossi-4-(2-idrossi-3-ottilossi-

propilossi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[4-dodecilossi/tridecilossi-(2-idrossipropil)ossi-2-idrossifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina.

8. Fosfiti e fosfoniti, per esempio, trifenilfosfite, difenilalchilfosfiti, fenildialchilfosfiti, tris-(nonilfenil)-fosfite, trilaurilfosfite, triottadecilfosfite, distearil-pentaeritritedifosfite, tris-(2,4-di-terz-butilfenil)-fosfite, diisodecil-pentaeritritedifosfite, bis-(2,4-di-terz-butilfenil)-pentaeritritedifosfite, bis-(2,6-di-terz-butil-4-metilfenil)-pentaeritritedifosfite, bis-isodecilossi-pentaeritritedifosfite, bis-(2,4-di-terz-butil-6-metilfenil)-pentaeritritedifosfite, bis-(2,4,6-tri-terz-butilfenil)-pentaeritritedifosfite, tristearil-sorbite-trifosfite, tetrakis-(2,4-di-terz-butilfenil)-4,4'-bifenilen-difosfonite, 6-isooctilossi-2,4,8,10-tetra-terz-butil-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-diossafosfocina, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-terz-butil-12-metil-dibenzo[d,g]-1,3,2-diossafosfocina, bis-(2,4-di-terz-butil-6-metilfenil)-metil-fosfite, e bis-(2,4-di-terz-butil-6-metilfenil)-etil-fosfite.

Per accelerare la fotopolimerizzazione si possono aggiungere ammine, come per esempio trietanolammina, N-metil-dietanolammina, estere etilico dell'acido

p-dimetilamminobenzoico oppure chetone di Michler. L'azione delle ammine può venire rinforzata mediante l'aggiunta di chetoni aromatici del tipo del benzofenone. Ammine impiegabili come sostanze che fissano ossigeno sono per esempio N,N-dialchil-aniline sostituite come sono descritte in EP-A-339.841. Ulteriori agenti acceleranti, coiniziatori e autoossidanti sono tioli, tioeteri, disolfuri oppure fosfine, sali di fosfonio oppure ossidi di fosfine come sono descritti in EP-A-438.123, in GB-A-2.180.358 e in JP-A Hei 6 268309.

Si può inoltre realizzare una accelerazione della fotopolimerizzazione mediante aggiunta di ulteriori fotosensibilizzanti che spostano oppure allargano la sensibilità spettrale. Questi sono in particolare carbonil-composti aromatici, come per esempio derivati del benzofenone, del tioxantone, dell'antrachinone e della 3-acilcumarina, e anche 3-(aroilmetilen)-tiazoline però anche coloranti della eosina, della rodamina e della eritrosina.

Si può favorire il processo di indurimento in particolare di composizioni pigmentate (per esempio con biossido di titanio) anche mediante aggiunta di un componente che forma radicali nelle condizioni termiche come per esempio un azo-composto come 2,2'-

azobis(4-metossi-2,4-dimetilvaleronitrile), un triazene, un diazosolfuro, un pentazadiene oppure un perossi-composto, per esempio idroperossido oppure perossicarbonato, per esempio t-butil-idroperossido, come sono descritti per esempio in EP-A-245.639.

Ulteriori additivi usuali, a seconda dello scopo di impiego, sono sbiancanti ottici, cariche, pigmenti, coloranti, tensioattivi oppure sostanze che favoriscono lo stendimento.

Per indurire rivestimenti spessi e pigmentati è adatta anche l'aggiunta di microsfere di vetro oppure di fibre di vetro polverizzate, come descritte per esempio in US-A-5.013.768.

Oggetto dell'invenzione sono anche composizioni contenenti come componente (a) almeno un composto fotopolimerizzabile etilenicamente non saturo sciolto oppure emulsionato in acqua.

Tali dispersioni di prepolimeri acquose induribili mediante radiazione sono ottenibili in commercio in molte varianti. In questo caso si intende una dispersione costituita da acqua e da almeno un prepolimero disperso in essa. La concentrazione dell'acqua in questi sistemi per esempio è compresa tra 5 e 80% in peso, in particolare tra 30 e 60% in peso. Il prepolimero

oppure la miscela di prepolimeri induribile mediante radiazione per esempio è contenuta in concentrazioni comprese tra 95 e 20% in peso, in particolare tra 70 e 40% in peso. In queste composizioni la somma delle percentuali citate per acqua e prepolimero rispettivamente è 100, le sostanze ausiliarie e gli additivi, a seconda dello scopo di impiego, vengono introdotti in quantità differenti.

Nel caso dei prepolimeri che formano pellicole, dispersi spesso anche disciolti in acqua, induribili mediante radiazioni si tratta di prepolimeri etilenicamente insaturi monofunzionali oppure polifunzionali iniziabili mediante radicali liberi, di per sé noti per dispersioni acquose di prepolimeri, che per esempio presentano un contenuto in doppi legami polimerizzabili di 0,01 fino a 1,0 moli per 100 g di prepolimero e presentano anche un peso molecolare medio per esempio di almeno 400, in particolare compreso tra 500 e 10.000. A seconda dello scopo di impiego si prendono in considerazione però anche prepolimeri con pesi molecolari più elevati. Si impiegano per esempio poliesteri contenenti doppi legami C-C, polimerizzabili con un numero di acido di al massimo 10, polieteri contenenti doppi legami C-C polimerizzabili, prodotti

di reazione contenenti gruppi ossidrilici ottenuti da un poliepossido contenente almeno due gruppi epossidici per molecola, con almeno un acido carbossilico α, β -etilenicamente non saturo, poliuretan(met-)acrilati, e anche copolimeri acrilici contenenti radicali acrilici α, β -etilenicamente insaturi, come sono descritti in EP-A-12339. Si possono impiegare parimenti miscele di questi prepolimeri. Si prendono in considerazione inoltre i prepolimeri polimerizzabili descritti in EP-A-33896 nel caso dei quali si tratta di prodotti di addizione con tioeteri di prepolimeri polimerizzabili con un peso molecolare medio di almeno 600, un contenuto in gruppi carbossilici di 0,2 fino a 15% e un contenuto in doppi legami C-C polimerizzabili di 0,01 fino a 0,8 moli per 100 g di prepolimero. Altre dispersioni acquose adatte a base di polimeri di esteri alchilici dell'acido (met)acrilico speciali sono descritti in EP-A-41.125, adatti prepolimeri induribili mediante radiazione disperdibili in acqua costituiti da uretano-acrilati sono rilevabili dal DE-A-2936039.

Come ulteriori additivi queste dispersioni di prepolimeri acquose induribili mediante radiazione possono contenere sostanze ausiliarie della dispersione, emulsionanti, antiossidanti, foto-

stabilizzanti, coloranti, pigmenti, cariche, per esempio talco, gesso, acido silicico, rutilo, nerofumo, ossido di zinco, ossidi di ferro, agenti che accelerano la reazione, agenti di scorrimento, lubrificanti, tensioattivi, addensanti, opacizzanti, antischiuma e altre sostanze ausiliarie usuali nella tecnologia delle vernici. Come sostanze ausiliarie della dispersione si prendono in considerazione composti organici di peso molecolare elevato solubili in acqua con gruppi polari, come per esempio alcoli polivinilici, polivinilpirrolidone oppure eteri della cellulosa. Come emulsionanti si possono impiegare emulsionanti non ionici, eventualmente anche ionici.

In determinati casi può essere vantaggioso impiegare miscele di due o più dei fotoiniziatori conformi all'invenzione. Naturalmente, si possono impiegare anche miscele con fotoiniziatori noti, per esempio miscele con benzofenone, derivati dell'acetofenone come per esempio α -idrossicicloalchilfenil-chetoni, dialcossiacetofenoni, α -idrossi-oppure α -amminoacetofenoni, 4-aroil-1,3-diossolani, benzoino- alchileteri e benzilchetali, ossidi di monoacilfosfine, ossidi di bisacilfosfine, ferroceni, xantoni, tioxantoni, antrachinoni oppure titanoceni.

Esempi di ulteriori fotoiniziatori

particolarmente adatti sono: 1-(4-dodecilbenzoil)-1-idrossi-1-metiletano, 1-(4-isopropilbenzoil)-1-idrossi-1-metiletano, 1-benzoil-1-idrossi-1-metiletano, 1-[4-(2-idrossietossi)-benzoil]-1-idrossi-1-metiletano, 1-[4-(acriloilossietossi)benzoil]-1-idrossi-1-metiletano, difenilchetone, fenil-1-idrossicicloesilchetone, (4-morfolinobenzoil)-1-benzil-1-dimetilamminopropano, 1-(3,4-dimetossi fenil)-2-benzil-2-dimetilammino-butanone-1, (4-metil tiobenzoil)-1-metil-1-morfolino-etano, benzildimetil chetale, bis(ciclopentadienil)-bis(2,6-difluoro-3-pirril-fenil)titanio, sali complessi di ciclopentadienil-arene-ferro(II), per esempio (η^6 -isopropilbenzene) (η^5 -ciclopentadienil)ferro(II) esafluorofosfato, ossido di trimetilbenzoildifenilfosfina, ossido di bis(2,6-dimetossi-benzoil)-(2,4,4-trimetilpentil)fosfina, ossido di bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-2,4-dipentossifenilfosfina oppure ossido di bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina. Ulteriori adatti fotoiniziatori sono rilevabili dal brevetto US 4.950.581, colonna 20, riga 35 fino a colonna 21, riga 35.

Sono adatti inoltre composti di triazine come per esempio le triazine descritte in EP-A-137.452, in DE-A-27 18 254 e in DE-A-22 43 621. Ulteriori triazine

adatte sono rilevabili dal brevetto US 4.950.581, colonna 14, riga 60 fino a colonna 18, riga 44. In particolare sono interessanti trialogenometiltriazine come per esempio 2,4-bis(triclorometil)-6-(4-stirilfenil)-s-triazina.

Nel caso dell'impiego di fotoiniziatori conformi all'invenzione in sistemi ibridi, oltre agli agenti indurenti a radicali conformi all'invenzione, si impiegano inoltre fotoiniziatori cationici come per esempio composti costituiti da perossidi per esempio benzoilperossido (altri perossidi adatti sono descritti nel brevetto US 4.950.581, colonna 19, righe 17-25), sali di solfonio oppure iodonio aromatici come per esempio sono rilevabili dal brevetto US 4.950.581, colonna 18, riga 60 fino a colonna 19, riga 10 oppure sali complessi di ciclopentadienil-arene-ferro(II), per esempio (η^6 -isopropilbenzen)(η^5 -ciclopentadienil)ferro(II) esafluorofosfato.

Oggetto dell'invenzione pertanto come già indicato, sono anche composizioni che oltre al fotoiniziatore (b), contengono ancora almeno un ulteriore fotoiniziatore (d) e/o altri additivi.

Le composizioni fotopolimerizzabili contengono il fotoiniziatore (b) oppure rispettivamente i

componenti (b) + (d) opportunamente in una quantità di 0,05 fino a 15% in peso, preferibilmente compresa tra 0,1 e 5% in peso, riferito alla composizione.

(Le indicazioni di quantità si riferiscono alla quantità totale di fotoiniziatore nella composizione).

In particolare si preferiscono composizioni che contengono come fotoiniziatore (d), un titanocene, un ferrocene, un benzofenone, un benzoinalchilettere, un benzil-chetale, un 4-aroil-1,3-diossolano, un dialcossiacetofenone, un α -idrossi- oppure α -ammino-acetofenone, un α -idrossicicloalchil-fenilchetone, uno xantone, un tioxantone, un antrachinone oppure un ossido di mono- oppure bisacilfosfina oppure loro miscele come ulteriori fotoiniziatori.

Le composizioni fotopolimerizzabili possono venire impiegate per diversi scopi, per esempio come colori da stampa, come vernice trasparente, come vernice bianca per esempio per legno oppure per metallo, come vernice, tra l'altro per carta, legno, metallo oppure sostanza artificiale, come vernice induribile alla luce del giorno per la marcatura di edifici e di strade, per procedimenti di riproduzione fotografica, per materiali di registrazione olografica, per il procedimento di riproduzione di

immagini oppure per la preparazione di lastre da stampa che sono sviluppabili con solventi organici oppure con solventi acquoso-alcalini, per la preparazione di maschere per la serigrafia, come masse per l'otturazione dei denti, come adesivi, come adesivi sensibili alla pressione, come resine di laminazione, come resist di attacco oppure permanenti e come maschere per interrompere la saldatura per circuiti elettronici, per la preparazione di oggetti tridimensionali mediante indurimento nella massa (indurimento UV in stampi trasparenti) oppure secondo il procedimento di stereolitografia per esempio come descritto nel brevetto US No. 4.575.330, per la preparazione di materiali compositi (per esempio poliesteri stirolici che possono contenere eventualmente fibre di vetro e altre sostanze ausiliarie) e altre masse a strati spessi, per il rivestimento oppure l'impregnazione di parti elettroniche oppure come rivestimenti per fibre ottiche.

I composti conformi all'invenzione possono venire impiegati inoltre come iniziatori per polimerizzazioni in emulsione, come iniziatori di una polimerizzazione per fissare stati ordinati di monomeri e oligomeri liquidi cristallini, come

iniziatori per il fissaggio di coloranti su materiali organici.

In vernici, spesso si impiegano miscele di un prepolimero con monomeri più volte insaturi che contengono inoltre anche un monomero monoinsaturo. Il prepolimero in questo caso è determinante in primo luogo per le proprietà della pellicola di vernice, mediante una sua variazione l'esperto può influire sulle proprietà della pellicola indurita. Il monomero pluriinsaturo agisce come agente reticolante che rende insolubile la pellicola di vernice. Il monomero monoinsaturo agisce come diluente reattivo, per mezzo del quale la viscosità viene diminuita senza che si debba impiegare un solvente.

Resine di poliesteri insaturi vengono impiegate perlopiù in sistemi a due componenti insieme con un monomero monoinsaturo, preferibilmente con stirolo. Per fotoresist, si impiegano spesso sistemi specifici ad un componente, come per esempio polimaleimmidi, policialconi oppure poliimmidi come sono descritti in DE-OS-2.308.830.

I composti conformi all'invenzione e le loro miscele possono inoltre venire impiegati come fotoiniziatori a radicali oppure come sistemi di fotoinizio per vernici in polvere induribili mediante

radiazione. Le vernici in polvere possono essere a base di resine e di monomeri solidi che contengono doppi legami reattivi, come per esempio maleati, vinileteri, acrilati, acrilammidi e loro miscele. Una vernice in polvere induribile mediante UV a radicali può venire formulata mediante miscelazione di resine di poliesteri insaturi con acrilammidi solide (per esempio estere metilico di metilacrilammidoglicolato) e un fotoiniziatore a radicali conforme all'invenzione, come per esempio è descritto nella relazione "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 di M. Wittig e Th. Gohmann. Le vernici in polvere possono contenere anche agenti leganti come sono descritti per esempio in DE-A-42 28 514 e in EP-A-636.669. Parimenti si possono formulare vernici in polvere induribili con UV a radicali mediante miscelazione di resine di poliesteri insaturi con acrilati, metacrilati oppure vinileteri solidi e con un fotoiniziatore conforme all'invenzione (oppure una miscela di fotoinizzatori). Le vernici in polvere possono contenere anche agenti leganti come sono descritti per esempio in DE-A-4228514 e in EP-A-636669. Le vernici in polvere induribili con luce ultravioletta possono anche contenere pigmenti

bianchi oppure colorati. Così per esempio, si può impiegare preferibilmente biossido di titanio rutilo fino ad una concentrazione di 50% in peso allo scopo di ottenere una vernice in polvere indurita con un buon potere coprente. Il procedimento normalmente comprende una spruzzatura elettrostatica oppure tribostatica della polvere sul substrato, come per esempio metallo oppure legno, la fusione della polvere mediante riscaldamento e dopo che si è formata una pellicola liscia, l'indurimento mediante radiazione del rivestimento con luce ultravioletta e/o con luce visibile per esempio con lampade a vapore di mercurio a media pressione, con lampade ad alogenuri di metalli oppure con lampade allo xeno. Un particolare vantaggio delle vernici in polvere induribili mediante radiazione in confronto alle corrispondenti vernici induribili termicamente consiste nel fatto che il tempo di scorrimento dopo la fusione delle particelle di polvere può venire prolungato facoltativamente allo scopo di assicurare la formazione di un rivestimento liscio, di elevata lucentezza. In contrasto con i sistemi termicamente induribili, le vernici in polvere induribili mediante radiazione possono venire formulate senza l'effetto indesiderato di far diminuire la durata, in modo che

esse fondono a temperature più basse. Per questa ragione, esse sono adatte anche come rivestimenti per substrati sensibili al calore, come per esempio legno oppure materie plastiche.

Le formulazioni di vernici in polvere, oltre ai fotoiniziatori conformi all'invenzione, possono contenere anche sostanze che assorbono la luce UV. Esempi corrispondenti sono riportati in precedenza sotto i punti 1.-8.

Le composizioni fotoinduribili conformi all'invenzione sono adatte per esempio come sostanze di rivestimento per substrati di qualsiasi tipo, per esempio legno, prodotti tessili, carta, ceramica, vetro, materie plastiche come poliesteri, polietilentereftalato, poliolefine oppure acetato di cellulosa, in particolare sotto forma di pellicole e anche di metalli come Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg o Co e GaAs, Si oppure SiO_2 , sui quali si deve applicare uno strato di protezione oppure mediante esposizione secondo un modello di immagine, si deve formare una immagine.

Il rivestimento del substrato può venire effettuato applicando una composizione liquida, ossia una soluzione oppure una sospensione sul substrato. La scelta del solvente e la concentrazione dipendono

principalmente dal tipo della composizione e dal procedimento di rivestimento. Il solvente deve essere inerte ossia non deve effettuare alcuna reazione chimica con i componenti e, nel caso dell'essiccamento dopo il rivestimento, deve poter venire allontanato di nuovo. Adatti solventi sono per esempio chetoni, eteri ed esteri come metiletilchetone, isobutilmetilchetone, ciclopentanone, cicloesانونe, N-metilpirrolidone, diossano, tetraidrofurano, 2-metossietanolo, 2-etossietanolo, 1-metossi-2-propanolo, 1,2-dimetossietano, estere etilico dell'acido acetico, estere n-butilico dell'acido acetico ed estere etilico dell'acido 3-etossi-propionico. La soluzione viene applicata su un substrato in modo uniforme per mezzo di procedimenti di rivestimento noti, per esempio mediante centrifugazione, immersione, rivestimento con racla, procedimenti di versatura a tendina, applicazione con pennello, spruzzatura, in modo particolare spruzzatura elettrostatica e rivestimento a rulli inversi e anche mediante deposizione elettroforetica. E' anche possibile applicare lo strato sensibile alla luce su un supporto flessibile, temporaneo e quindi mediante trasporto dello strato tramite laminazione rivestire

il substrato finale per esempio una lastra conduttrice placcata con rame.

La quantità di applicazione (spessore dello strato) e il tipo del substrato (supporto dello strato) dipendono dal settore di applicazione desiderato. L'intervallo di spessori dello strato in generale è compreso tra circa 0,1 μm fino a più di 100 μm .

Le composizioni sensibili ad una radiazione conformi all'invenzione vengono impiegate come resist negativi che presentano una fotosensibilità molto elevata e possono venire sviluppati in mezzo acquoso-alcalino senza rigonfiamento. Esse sono adatte anche come fotoresist per l'elettronica (galvanoresist, resist di attacco, resist di interruzione della saldatura), per la preparazione di lastre da stampa come lastre da stampa offset oppure stampi per serigrafia, per l'impiego nel caso di attacco di pezzi sagomati oppure nell'impiego come microresist nella preparazione di circuiti integrati. Corrispondentemente differenti sono i possibili supporti degli strati e le condizioni di lavorazione dei substrati rivestiti.

I composti conformi all'invenzione trovano anche applicazione per la preparazione di materiali ad uno

strato oppure a più strati per la registrazione di immagini oppure per effettuare copie di immagini (copie, reprografia), che possono essere monocromatiche oppure policromatiche. Inoltre questi materiali sono impiegabili anche in sistemi di prova a colori. Nel caso di questa tecnologia si possono impiegare anche formulazioni che contengono microcapsule e per la produzione di immagini allo stadio di esposizione alla radiazione si può far seguire uno stadio termico. Tali sistemi e tali tecnologie sono descritti per esempio in US 5.376.459.

Per la riproduzione fotografica di informazioni servono per esempio fogli di poliesteri, di acetato di cellulosa oppure carte rivestite con materia plastica; per stampi per la stampa offset, alluminio trattato in modo speciale, laminati placcati con rame per la preparazione di circuiti stampati e strutture composite di silicio per la preparazione di circuiti integrati. Gli spessori degli strati per i materiali fotografici e per gli stampi per la stampa offset di regola sono compresi tra circa $0,5\text{ }\mu\text{m}$ e $10\text{ }\mu\text{m}$ per i circuiti stampati sono compresi tra $1\text{ }\mu\text{m}$ e circa $100\text{ }\mu\text{m}$.

Dopo il rivestimento del substrato, il solvente

di regola viene allontanato mediante essiccamento e si ottiene come risultato uno strato del fotoresist su un supporto.

L'espressione esposizione "secondo un modello di immagine" comprende sia l'esposizione mediante una fotomaschera che contiene un modello prestabilito, per esempio una diapositiva, l'esposizione per mezzo di un raggio laser che per esempio viene fatto muovere attraverso la superficie del substrato rivestito regolato da un computer e in questo modo si produce un'immagine e anche la radiazione con raggi di elettroni regolati da un computer.

Dopo il rivestimento del materiale secondo il modello di immagine e prima dello sviluppo, può essere vantaggioso effettuare per breve tempo un trattamento termico. In questo caso solo le parti esposte vengono indurite termicamente. Le temperature impiegate in generale sono comprese tra 50 e 150°C preferibilmente tra 80 e 130°C; il tempo per il trattamento termico di regola è compreso tra 0,25 e 10 minuti.

La composizione fotoinduribile inoltre può venire impiegata in un procedimento per la preparazione di forme da stampa oppure "photoresist" come viene descritto, per esempio, in DE-A-4013358.

In questo caso, la composizione prima contemporaneamente oppure dopo l'irradiazione secondo il modello di immagine viene esposta per breve tempo alla luce visibile avente una lunghezza d'onda di almeno 400 nm, senza maschera.

Dopo l'esposizione ed, eventualmente dopo il trattamento termico, le parti non esposte della fotolacca vengono allontanate in modo di per sè noto con uno sviluppatore.

Le composizioni conformi all'invenzione come già indicato, sono sviluppabili in mezzo acquoso-alcalino. Adatte soluzioni di sviluppo acquose-alcaline sono in particolare soluzioni acquose di idrossidi di tetraalchilammonio oppure di silicati, fosfati, idrossidi e carbonati di metalli alcalini. A queste soluzioni si possono aggiungere eventualmente ancora minori quantità di tensioattivi e/o di solventi organici. Tipici solventi organici che possono venire aggiunti in piccole quantità ai liquidi di sviluppo, sono per esempio cicloesanone, 2-etossietanolo, toluolo, acetone e anche miscele di tali solventi.

Notevole importanza ha il fotoindurimento per colori da stampa, poichè il tempo di essiccamento dell'agente legante è un fattore determinante per la velocità di produzione di prodotti grafici e deve

essere compreso nell'ordine di grandezza di frazioni di secondi. In particolare per la serigrafia, sono importanti coloranti induribili mediante UV.

Come già indicato sopra, le miscele conformi all'invenzione sono ben adatte anche per la produzione di lastre da stampa. In questo caso, per esempio, si impiegano miscele di poliammidi lineari solubili oppure di caucciù stirolo/butadiene rispettivamente stirolo/isoprene, poliacrilati oppure polimetilmetacrilati con gruppi carbossilici, alcoli polivinilici oppure uretano-acrilati con monomeri fotopolimerizzabili, per esempio, acrilammidi rispettivamente metacrilammidi, oppure esteri acrilici rispettivamente metacrilici, e con un fotoiniziatore. Pellicole e lastre ottenute da questi sistemi (umide oppure essiccate) vengono esposte alla luce tramite il negativo (oppure il positivo) del modello di stampa e le parti non indurite successivamente vengono eluite con un adatto solvente.

Un ulteriore settore di impiego del fotoindurimento è il rivestimento di metalli, per esempio, nel caso della verniciatura di lamiere e tubi, barattoli e tappi per bottiglie e anche il fotoindurimento su rivestimenti di materia plastica, per esempio rivestimenti di pavimenti oppure

rivestimenti di pareti a base di PVC.

Esempi per il fotoindurimento di rivestimenti su carta sono le laccature incolori di etichette, involucri di dischi e copertine di libri.

Parimenti interessante è l'impiego di composti conformi all'invenzione per l'indurimento di pezzi stampati ottenuti da materiali compositi. Il materiale composito è costituito da un materiale di matrice auto-supportante, per esempio, un tessuto di fibre di vetro, oppure, anche, per esempio, fibre vegetali [vedi K.-P. Mieck, T.Reussmann in Kunststoffe 85 (1995), 366-370], che viene impregnato con la formulazione fotoindurente. Pezzi stampati preparati con i composti conformi all'invenzione da materiali compositi presentano una elevata stabilità meccanica e una elevata resistenza. I composti conformi all'invenzione sono impiegabili anche come fotoindurenti in masse da stampaggio, di impregnazione e di rivestimento come sono descritte per esempio in EP-A-7086. Tali masse sono per esempio resine a strati sottili sulle quali vengono poste elevate esigenze per quel che riguarda l'attività di indurimento e la resistenza all'ingiallimento, materiali da stampaggio rinforzati con fibre, per esempio, fotolastre piane, ondulate in sezione longitudinale oppure trasversale. Procedimenti per la

preparazione di tali materiali da stampaggio, come per esempio procedimenti di montaggio a mano, procedimenti di spruzzatura di fibre, procedimenti di colata a centrifuga oppure procedimenti di avvolgimento, sono descritti, per esempio, da P.H. Selden in "Glasfaserverstärkte Kunststoffe", pagina 610, Editore Springer Berlino-Heidelberg-New York 1967. Oggetti di impiego che per esempio possono venire preparati secondo questi procedimenti, sono imbarcazioni, pannelli di masonite oppure paniforte rivestiti con materia plastica rinforzata con fibre di vetro sui due lati, tubi, contenitori, ecc. Ulteriori esempi per materiali da stampaggio, di impregnazione e di rivestimento sono strati sottili di resina UP per materiali da stampaggio contenenti fibre di vetro (GFK), per esempio cartoni ondulati e laminati di carta. I laminati di carta possono essere a base di resine ureiche oppure di resine melamminiche. Lo strato sottile viene prodotto prima della preparazione del laminato su un supporto (per esempio un foglio). Le composizioni fotoinduribili conformi all'invenzione possono venire impiegate anche per resine di versatura oppure per incassare oggetti, per esempio parti elettroniche, ecc. Per l'indurimento si impiegano lampade a vapori di mercurio a media pressione, come sono usuali

nell'indurimento con luce UV. Di particolare interesse sono però anche lampade di intensità minore, per esempio del tipo TL40W/03 oppure TL40W/05. L'intensità di queste lampade corrisponde circa alla luce solare. Per l'indurimento si può impiegare anche la luce solare diretta. Un ulteriore vantaggio consiste nel fatto che il materiale composito in uno stato plastico non indurito, può venire allontanato dalla sorgente di luce e può venire sagomato. Segue quindi l'indurimento completo.

Le composizioni e i composti conformi all'invenzione possono venire impiegati anche per la preparazione di conduttori di onde luminose e interruttori ottici, utilizzando la produzione di una differenza nell'indice di rifrazione tra i settori irradiati e i settori non irradiati.

E' importante anche l'impiego di composizioni fotoinduribili per procedimenti di riproduzione di immagini e per la preparazione ottica di supporti di informazioni. In questo caso, come già descritto in precedenza, lo strato applicato sul supporto (umido oppure secco) viene irradiato attraverso ad una fotomaschera con luce UV oppure con luce visibile e le zone non irradiate dello strato vengono allontanate mediante trattamento con un solvente (= sviluppatore). L'applicazione dello strato

fotoinduribile può avvenire su metallo anche nel procedimento di elettrodeposizione. Le zone irradiate sono costituite da polimero reticolato e quindi insolubile e rimangono sul supporto. Nel caso di una corrispondente colorazione si formano immagini visibili. Se il supporto è uno strato metallizzato, il metallo dopo esposizione e dopo sviluppo può venire allontanato mediante attacco sulle zone non irradiate oppure può venire rinforzato mediante galvanizzazione. In questo modo si possono preparare circuiti elettronici stampati e fotoresist.

La sensibilità alla luce delle composizioni conformi all'invenzione, di regola, varia da circa 200 nm, attraverso il settore UV, fino al settore dell'infrarosso (circa 20.000 μm , in particolare 1.200 nm) e si estende, pertanto, in un campo molto ampio. Una radiazione adatta contiene, per esempio, luce solare oppure luce proveniente da sorgenti luminose artificiali. Come sorgenti luminose, si possono impiegare pertanto numerosi tipi i più diversi. Così sono adatte sorgenti puntiformi ed anche lampade a riflettore ("tappeti di lampade"). Esempi sono lampade ad arco di luce di carbonio, lampade ad arco di luce di xeno, lampade a vapori di mercurio a media pressione, ad alta pressione e a bassa pressione, eventualmente trattate con alogenuri

di metalli (lampade metallo-alogeno), lampade a vapori di metalli eccitate con microonde, lampade Excimer, tubi fluorescenti superattinici, lampade a fluorescenza, lampade ad incandescenza di argon, lampade a lampi di elettroni, proiettori fotografici, raggi di elettroni e raggi-Röntgen, prodotti mediante sincrotoni oppure mediante laser-plasma. La distanza tra la lampada e il substrato da esporre alla radiazione secondo l'invenzione a seconda dello scopo di applicazione e del tipo di lampada rispettivamente della intensità della lampada può variare per esempio tra 2 cm e 150 cm. Sono adatte in particolare sorgenti luminose laser, per esempio laser Excimer, come Krypton-F-Laser per irradiazione a 248 nm. Si possono impiegare anche laser nel campo visibile e nel campo infrarosso. In questo caso, l'elevata sensibilità dei materiali conformi all'invenzione è molto vantaggiosa. Secondo questo metodo si possono produrre circuiti stampati nell'industria elettronica, lastre per stampa offset litografica oppure lastre per la stampa in rilievo ed anche materiali per la riproduzione fotografica di immagini.

Oggetto dell'invenzione pertanto è anche un procedimento per la fotopolimerizzazione di composti non volatili, monomeri, oligomeri oppure polimeri con

almeno un doppio legame etilenicamente non saturo, caratterizzato dal fatto che ai composti citati sopra si aggiunge almeno un composto di formule I, I' oppure Ia, in cui G indica un metallo del gruppo I del sistema periodico nel primo stadio di ossidazione, in particolare Na^+ , K^+ oppure Li^+ , oppure G è MgZ^+ oppure CaZ^+ , in cui Z indica alogeno oppure $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alcossi, oppure G rappresenta un sale di ammonio, fosfonio oppure solfonio e si irradia con luce che si estende dal campo di infrarosso attraverso il campo UV fino a lunghezze d'onda di 200 nm.

Oggetto dell'invenzione è anche l'impiego della composizione descritta sopra per la preparazione di vernici pigmentate e non pigmentate, vernici in polvere, colori da stampa, lastre da stampa, adesivi, masse dentarie, conduttori di onde luminose, interruttori ottici, sistemi di analisi con colori, rivestimenti di cavi di fibre di vetro, di sagome per serigrafia, materiali per "resist", per incapsulare i componenti elettrici ed elettronici, per la preparazione di materiali compositi, per la preparazione di materiali di registrazione magnetica, per la preparazione di oggetti a tre dimensioni per mezzo di una stereolitografia per la riproduzione fotografica, e anche come materiale per la

riproduzione di immagini, in particolare per riproduzioni olografiche.

Parimenti oggetto dell'invenzione è un substrato rivestito che su almeno una superficie è rivestito con una composizione come descritta sopra, e anche un procedimento per la produzione fotografica di immagini in rilievo, in cui un substrato rivestito viene esposto alla luce secondo un modello di immagine e, quindi, le parti non irradiate vengono allontanate con un solvente. In particolare, come già indicato sopra, è interessante l'esposizione ad una radiazione per mezzo di un raggio laser.

I composti di formule I, I' e Ia sono polveri bianche stabili all'aria. Come già indicato sopra, i composti sono caratterizzati dal fatto che almeno due dei radicali R_1 , R_2 e R_3 sono radicali fenilici oppure radicali di idrocarburi aromatici sostituiti nelle due posizioni orto oppure almeno un radicale R_1 , R_2 oppure R_3 è un radicale arile stericamente voluminoso e gli altri radicali R_1 , R_2 oppure R_3 sono radicali fenilici oppure radicali di idrocarburi aromatici sostituiti in almeno una posizione orto.

Questi composti sorprendentemente sviluppano una buona reattività come fotoiniziatori a radicali unimolecolari ossia essi anche senza l'aggiunta di coiniziatori sono sufficientemente reattivi per fare

iniziare la fotopolimerizzazione di composti etilenicamente non saturi.

Questi composti di formule I, I' e Ia che contengono gruppi che attirano elettroni, di regola, sono anche stabili agli acidi e possono venire impiegati in formulazioni fotopolimerizzabili acide come foto-indurenti.

I composti costituiti da borati conformi all'invenzione sono impiegabili non soltanto come iniziatori per reazioni di fotopolimerizzazione, ma si possono impiegare parimenti anche come iniziatori di polimerizzazione termica.

Oggetto dell'invenzione pertanto è anche l'impiego dei composti di formule I e I', come iniziatori per la polimerizzazione termica di composti con doppi legami etilenicamente insaturi ed anche un procedimento per la polimerizzazione termica di composti con doppi legami etilenicamente insaturi, caratterizzato dal fatto che come iniziatore di polimerizzazione si impiega almeno un composto di formule I oppure I'.

Gli esempi che seguono illustrano ulteriormente l'invenzione. Le indicazioni in parti o percentuali, parimenti come nel resto della descrizione e nelle rivendicazioni, si riferiscono al peso a meno che non venga altrimenti indicato.

I. Preparazione dei borani

Esempio 1: (Metodo A)

Prescrizione di lavoro generale per la preparazione di arildimesitilborani

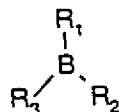
Preparazione di dimesitil-bifenilborano

Ad una soluzione di 16,3 g (0,07 moli) di 4-bromobifenile in 100 ml di tetraidrofurano (THF) vengono aggiunti, nel corso di 15 minuti, a -78°C , 1,1 equivalenti di butillitio (0,077 moli) in esano. La miscela di reazione viene sottoposta ad agitazione alla suddetta temperatura per 3 ore. Quindi, si aggiungono 18,8 g (0,07 moli) di dimesitilfluoroborano solido, si lascia riscaldare la miscela fino a temperatura ambiente e la si agita ancora per 1 ora. La miscela viene colata in 500 ml di acqua e viene estratta con estere etilico dell'acido acetico. Dopo anidrifificazione con MgSO_4 , filtrazione e concentrazione, si ottiene una sostanza solida lievemente gialla. Il prodotto viene purificato con acetonitrile bollente. Si ottengono 22,9 g (81% del teorico) del prodotto sotto forma di un solido bianco con un intervallo di fusione di $165-166^{\circ}\text{C}$. I valori di spostamento δ nel $^1\text{H-NMR}$ sono rilevabili dalla Tabella 1.

Esempi 2-13, 22, 23 e 24:

I borani 2-13, 22, 23 e 24 vengono ottenuti in analogia al metodo A descritto sopra impiegando le corrispondenti sostanze di partenza. I composti e le loro strutture sono rappresentati nella Tabella 1.

Tabella 1



Esem- pio	R ₁	R ₂	R ₃	Punto di fusione [°C]	¹ H-NMR 300 MHz; CDCl ₃ δ ppm
1	Mesitile	Mesitile	Bifenile	165-166	7,67 (d, 2, J=7 Hz) 7,58 (s, 4) 7,43 (t, 2, J=7 Hz) 7,34 (t, 1, J=7 Hz) 6,83 (s, 4) 2,30 (s, 6) 2,04 (s, 12)
2	Mesitile	Mesitile	1-Naftile	170-171	7,98 (d, 1, J=8 Hz) 7,89 (d, 2, J=9 Hz) 7,56 (dd, 1, J=7 Hz) 7,51-7,44 (m, 2) 7,33-7,27 (m, 1) 6,85 (s, 4) 2,36 (s, 6) 2,00 (br s, 12)
3	Cloro- mesitile	Cloro- mesitile	1-Naftile	100-104	7,94 (d, 1, J=8 Hz) 7,84 (d, 1, J=8,5 Hz) 7,76 (d, 1, J=8,5 Hz) 7,45-7,38 (m, 3) 7,25 (t, 1, J=9 Hz) 6,89 (br s, 1) 6,87 (br s, 1) 2,38 (s, 6) 2,15-1,80 (br m, 12)
4	Mesitile	Mesitile	2-Naftile	190-194	8,06 (s, 1) 7,83 (d, 2, J=8 Hz) 7,77 (d, 1, J=8 Hz) 7,58 (d, 1, J=8 Hz) 7,52 (t, 1, J=7 Hz) 7,44 (t, 1, J=7,5 Hz) 6,84 (s, 4) 2,26 (s, 6) 2,10 (s, 12)

Esem- pio	R ₁	R ₂	R ₃	Punto di fusione [°C]	¹ H-NMR 300 MHz; CDCl ₃ δ ppm
5	o-Tolile	o-Tolile	9-Antracile	132-133	8,45 (s,1) 7,99 (d,2,J=8,5 Hz) 7,70 (d,2,J=8,5 Hz) 7,40-7,25 (m,6) 7,25-7,09 (m,6) 2,07 (s,6)
7	Cloro- mesitile	Cloro- mesitile	9-Fenantrile	174-177	8,75-8,67 (m,2) 7,85-7,79 (m,2) 7,76 (s,1) 7,70 (t,1,J=7 Hz) 7,62-7,53 (m,2) 7,34 (t,1,J=7 Hz) 6,90 (s,2) 2,39 (s,6) 2,27-1,80 (br s,12)
8	Dicloro- mesitile	Dicloro- mesitile	9-Fenantrile	210-215	8,75-8,65 (m,2) 7,83 (d,1,J=8 Hz) 7,77-7,70 (m,3) 7,64-7,56 (m,2) 7,36 (t,1,J=7 Hz) 2,59 (s,6) 2,00 (s,12)
9	Mesitile	Mesitile	1-Pirenile	*	8,16-7,79 (m,9) 6,81 (s,4) 2,32 (s,6) 1,94 (br s,12)
10	Cloro- mesitile	Cloro- mesitile	1-Pirenile	160-170	8,10-7,73 (m,9) 6,85 (br s,1) 6,82 (br s,1) 2,32 (s,6) 2,10-1,70 (2 br s,12)
11	Dicloro- mesitile	Dicloro- mesitile	Bifenile	161-165	7,65-7,59 (m,4) 7,50-7,35 (m,5) 2,59 (s,6) 2,14 (s,12)

Esem- pio	R ₁	R ₂	R ₃	Punto di fusione [°C]	¹ H-NMR 300 MHz; CDCl ₃ δ ppm
12	Mesitile	Mesitile	p-Bromobifenile	148-150	7,59-7,48 (m, 8) 6,83 (s, 4) 2,31 (s, 6) 2,03 (s, 12)
13	Dicloro- fenile	Dicloro- fenile	p-Bromobifenile	*	7,60-7,47 (m, 8) 2,59 (s, 6) 2,13 (s, 12)
22	Mesitile	Mesitile	p-Fluorofenile	119-120	7,52 (dd, 2, J=8,5 5,5) 7,2 (t, 2, J=8,5) 6,81 (s, 4) 2,30 (s, 6) 1,99 (s, 12)
23	Mesitile	Mesitile	p-Clorofenile	180-181	7,44 (dd, 2, J=8) 7,31 (d, 2, J=8) 6,82 (s, 4) 2,30 (s, 6) 1,99 (s, 12)
24	Mesitile	o-Tolile	o-Tolile	128-129	7,22 (dt, 1, J=7) 7,14-7,01 (m, 3) 6,70 (s, 4) 2,25 (s, 6) 2,01 (s, 3) 1,90 (s, 12)

* il valore non è stato determinato

Esempio 14: (Metodo B)

Preparazione di bis(2-metilnaft-1-il)-fenil-borano

Ad una soluzione di 4,42 g (0,02 moli) di 1-bromo-2-metilnaftalina in 40 ml di THF si aggiungono nel corso di 1,5 ore a -78°C 27 ml di una soluzione 1,5M di t-butillitio in pentano. La miscela di reazione viene sottoposta ad agitazione per 1 ora. Si aggiungono 1,1 ml di fenildifluoroborano (1,26 g, 0,01 moli). Quindi, la miscela viene lasciata riscaldare a temperatura ambiente e viene sottoposta ad agitazione ancora per 2 ore. La miscela viene

colata in 300 ml di acqua e la sospensione che si forma viene filtrata. Il prodotto viene purificato mediante cromatografia (SiO_2 , esano). Si ottengono 1,43 g (ossia 39% del teorico) del borano sotto forma di colorante bianco con un punto di fusione di 208-209°C. I valori di spostamento $^1\text{H-NMR}$ δ misurati in CDCl_3) sono: 7,72 ppm (d,4,J=8,3 Hz), 7,53 ppm (d,2,J=8,6 Hz), 7,40-7,35 ppm (m,3), 7,25-7,15 ppm (m,6), 7,03 ppm (t,2,J=7 Hz) e 2,16 ppm (s,6).

Esempi 15 e 16:

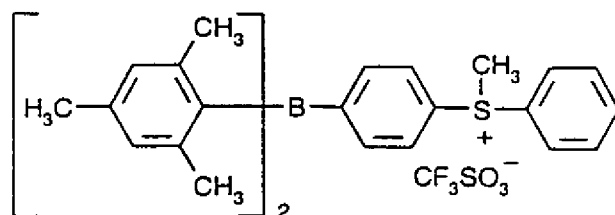
I borani 15-16 vengono ottenuti in analogia ai Metodi A oppure B descritti sopra impiegando le corrispondenti sostanze di partenza. I composti e le loro strutture sono rappresentati nella Tabella 2.

Tabella 2

Esem- pio	R ₁	R ₂	R ₃	Metodo	Punto di fusione [°C]	$^1\text{H-NMR}$ 300 MHz; CDCl_3 δ ppm
15	9-An- tracile	9-An- tracile	Fenile	B	<230	8,49 (s,2) 7,91 (t,8,J=7,6 Hz) 7,42-7,25 (m,7) 7,17 (t,2,J=4 Hz) 7,12-6,98 (m,4)
16	Mesitile	Mesitile	4-Feniltio- fenile	A	51-52	7,42-7,37 (m,6) 7,06-7,03 (m,2) 6,72 (s,4) 2,21 (s,6) 1,92 (s,12)

* il valore non è stato determinato

Esempio 17:



Si prepara una soluzione di 1,09 g (0,0025 moli) di (feniltio)fenildimesitilborano e 0,45 g (0,00275 moli) di trifluorometilsolfonato in 5 ml di CH_2Cl_2 e si lascia a sè per 21 ore. La miscela di reazione viene quindi concentrata e la sostanza solida che si forma viene trattata con esano. La filtrazione della sospensione bianca porta ad ottenere 0,94 g (ossia 63% del teorico) di una sostanza solida bianca. I valori di spostamento $^1\text{H-NMR}$ δ misurati in CD_3COCD_3 sono: 8,20-8,15 ppm (m,4), 7,87-7,64 ppm (m,5), 6,85 ppm (s,4), 4,00 ppm (s,3), 2,26 ppm (s,6) e 1,94 ppm (s,12).

Esempio 18: (1-dimetilamminonaftil)(dimesitil)borano

Il composto viene preparato secondo il Metodo A descritto nell'Esempio 1 impiegando i corrispondenti edotti. Il punto di fusione è 160-162°C. I segnali nello spettro $^1\text{H-NMR}$, misurati in CDCl_3 , compaiono a: 6,09 ppm (d,1,J=8 Hz), 7,78 ppm (d,1,J=8 Hz), 7,37-7,28 ppm (m,2), 7,11 ppm (dt,1,J=7 Hz), 6,81 ppm (d,1,J=8 Hz); 6,69 ppm (s,4); 2,28 ppm (s,6); 2,21 ppm (s,6) e 1,88 ppm (br s,12).

II. Preparazione dei borati

Esempio 1a: (Metodo C) Prescrizione di lavoro
generale per la preparazione di borati da
triorganilborani

Preparazione di dimesitil-butil-bifenilborato di
tetrametilammonio

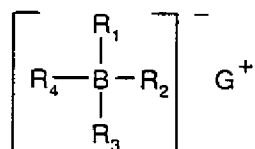
Ad una sospensione di 2,0 g (0,005 moli) di dimesitil-bifenilborano in 10 ml di dietiletere viene aggiunto a 0°C 1 equivalente di butillitio (0,005 moli) in esano in modo che la temperatura non superi 5°C. La miscela di reazione viene lasciata riscaldare a temperatura ambiente e viene sottoposta ad agitazione per 2 ore. La miscela bifase che si ottiene viene colata in una soluzione sottoposta ad energica agitazione di 1,1 g (0,01 moli) di cloruro di tetrametilammonio in 50 ml di acqua e 40 ml di esano. La sostanza solida precipitata viene filtrata, viene lavata con esano ed acqua e viene essiccata sotto vuoto. Si ottengono 2,2 g (82% del teorico) del prodotto sotto forma di sostanza solida bianca con un intervallo di fusione di 141-144°C. Nel ^{11}B -NMR (misurato in CD_3OCD_3) il segnale di spostamento δ compare a -8,45 ppm.

Esempi 1a-15a, 25a:

I borati degli Esempi 1a, 2a-2d, 3a-3d, 4a, 4b,

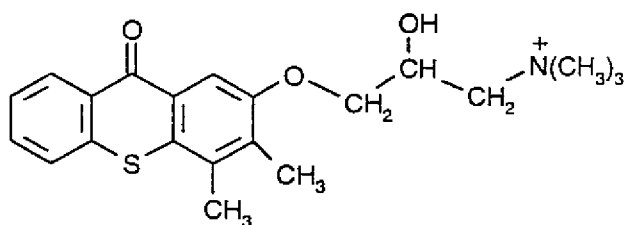
5a, 5b, 6a, 6b, 7a, 8a, 9a, 11a, 14a, 15a e 25a vengono preparati secondo il Metodo C indicato sopra impiegando i corrispondenti borani. Strutture, metodo di preparazione e dati fisici sono elencati nella Tabella 3.

Tabella 3

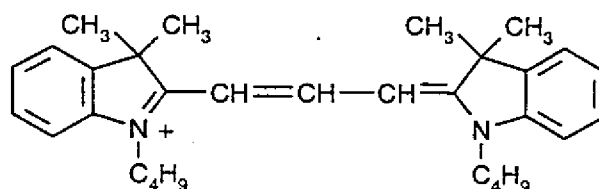


Es.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	G ⁺	Punto di fusione [°C]	¹¹ B-NMR
1a	Mesitile	Mesitile	Bifenile	Butile	N(CH ₃) ₄	141-144	-8,45
2a	Mesitile	Mesitile	1-Naftile	Metile	N(CH ₃) ₄	226-227	
2b	Mesitile	Mesitile	1-Naftile	Butile	N(CH ₃) ₄	200-201	-7,43
2c	Mesitile	Mesitile	1-Naftile	Butile	QTX*	139-148	-7,52
2d	Mesitile	Mesitile	1-Naftile	Butile	Cianina**	95-102	-7,18
2e ^{*2}	Mesitile	Mesitile	1-Naftile	Metile	Safranina O Catione	>230	-4,65
2f ^{*3}	Mesitile	Mesitile	1-Naftile	Metile	N(C ₁₀ H ₂₁) ₄	104-105	-9,79
3a	Cloro-mesitile	Cloro-mesitile	1-Naftile	Metile	N(CH ₃) ₄	228-233	-8,08
3b	Cloro-mesitile	Cloro-mesitile	1-Naftile	Butile	N(CH ₃) ₄	108-113	-6,11
3c	Cloro-mesitile	Cloro-mesitile	1-Naftile	Butile	QTX*	139-145	-6,47
3d	Cloro-mesitile	Cloro-mesitile	1-Naftile	Butile	Cianina**	88-100	-6,81
4a	Mesitile	Mesitile	2-Naftile	Metile	N(CH ₃) ₄	235-238	-9,77
4b	Mesitile	Mesitile	2-Naftile	Butile	N(CH ₃) ₄	208-210	-8,55
5a	o-Tolile	o-Tolile	9-Antracile	Metile	N(CH ₃) ₄	220-222	-8,20
5b	o-Tolile	o-Tolile	9-Antracile	Butile	N(CH ₃) ₄	170-190	-7,52
6a ^{*1}	Mesitile	Mesitile	9-Fenan-trile	Butile	N(CH ₃) ₄	139-140	
6b	Mesitile	Mesitile	9-Fenan-trile	Fenile	N(CH ₃) ₄		-5,03
7a	Cloro-mesitile	Cloro-mesitile	9-Fenan-trile	Butile	N(CH ₃) ₄	150-156	-5,96
8a	Dicloro-mesitile	Dicloro-mesitile	9-Fenan-trile	Butile	N(CH ₃) ₄	165-170	-4,79
9a	Mesitile	Mesitile	1-Pirenile	Butile	N(CH ₃) ₄	214-215	-6,76
10a	Cloro-mesitile	Cloro-mesitile	1-Pirenile	Butile	N(CH ₃) ₄	146-148	++

Es.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	G ⁺	Punto di fusione [°C]	¹¹ B-NMR
11a	Dicloro-mesitile	Dicloro-mesitile	Bifenile	Metile	N(CH ₃) ₄	203-205	-7,96
13a	Dicloro-mesitile	Dicloro-mesitile	4'-Bromo-bifenile	Metile	N(CH ₃) ₄	++	++
14a	2-Metil-naft-1-ile	2-Metil-naft-1-ile	Fenile	Butile	N(CH ₃) ₄	200-202	-7,97
15a	9-Antra-cile	9-Antra-cile	Fenile	Butile	N(CH ₃) ₄	165-168	-6,89
16a	Mesitile	Mesitile	(4-Fenil-tio)fenile	Metile	N(CH ₃) ₄	185-186	-5,35
18a	Mesitile	Mesitile	1-Dimetil-ammino-naftile	Metile	N(CH ₃) ₄	145-148	-4,74
25a ^{*4}	Cloro-mesitile	Cloro-mesitile	p-(Tiofe-nil)fenile	Metile	Trifenil-solfonio	110-111	-4,46



* QTX indica



** Cianina indica

^{*1} la preparazione del corrispondente borano è descritta in CA-A-912019

^{*2} preparato impiegando safranina O (cloruro)

^{*3} preparato impiegando bromuro di tetradecilammonio

^{*4} il corrispondente borano viene ottenuto analogamente al Metodo A

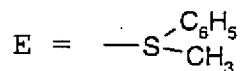
++ i valori di spostamento ¹H-NMR sono riportati nella Tabella 3a

Tabella 3a

Esempio	Valori di spostamento $^1\text{H-NMR}$ δ [ppm], costante di copulazione J [Hz]
10a	8,45 (br m,1); 8,01-7,71 (m,8); 6,80-6,59 (m,2); 3,01 (s,12); 2,25 (s,6); 1,90-1,60 (br m,12); 1,27 (br m,4); 1,06 (br m,2); 0,77 (br t,3), misurato in CD_3CN
13a	7,66 (s,4); 7,66 (br m,4); 3,17 (s,12); 2,54 (s,6); 2,06 (s,12); 0,50 (br s,3), misurati in CD_3COCD_3

Esempio 17a: Metil-4[(fenil)(metil)solfonio]fenil-dime
sitol-borato

Composto di formula I', in cui $\text{R}_2 = \text{mesitile}$,
 $\text{R}_3 = \text{mesitile}$, $\text{R}_4 = \text{metile}$, $\text{R}_{1a} = \text{fenilene}$ ed



Il composto viene preparato partendo dal
composto 17 secondo il Metodo C, però il successivo
trattamento viene effettuato mediante concentrazione,
successiva dissoluzione in acetato d'etile, lavaggio
con acqua, anidrifcazione con solfato di magnesio,
filtrazione e nuova concentrazione. Si ottiene una
sostanza solida bianca con un punto di fusione di
195-200°C. Il valore di spostamento nello spettro
 $^{11}\text{B-NMR}$ è -5,75 ppm, misurato in DMSO-d_6 .

Esempio 19a: Metil-(1-trimetilammonionaftil)dimesitilborato

Composto di formula I', in cui R_2 = mesitile, R_3 = mesitile, R_4 = metile, R_{1a} = naftilene ed $E = N(CH_3)_3$

Questo composto viene ottenuto partendo dal composto 18a, operando secondo il metodo descritto per il composto 17, però, dopo la concentrazione della miscela di reazione, sciogliendo il residuo in acetato d'etile e lavando con acqua. Dopo il trattamento con $MgSO_4$, dopo filtrazione e concentrazione, si ottiene una sostanza solida bianca. I valori di spostamento δ nello spettro 1H -NMR (CD_3COCD_3) compaiono a 8,63 ppm (d,1,J=9 Hz); 8,28 ppm (d,1,J=8 Hz); 7,61 ppm (m,1); 7,55 ppm (d,1,J=8 Hz); 7,32 ppm (m,2); 6,62 ppm (s,4); 3,90 ppm (s,9); 2,27 ppm (s,6); 1,83 ppm (s,12); 0,66 ppm (m,3).

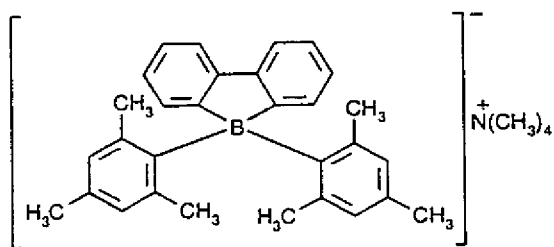
Esempio 20a: Metil-(1-benzildimetilammonionaftil)dimesitilborato

Composto di formula I', in cui R_2 = mesitile, R_3 = mesitile, R_4 = metile, R_{1a} = naftilene ed $E = N(CH_3)_2(CH_2C_6H_5)$

Questo composto viene ottenuto partendo dal composto 18a, operando secondo il metodo descritto

per il composto 17, però, effettuando la reazione con 2 equivalenti di benzilbromuro in acetonitrile e, dopo concentrazione della miscela di reazione, sciogliendo il residuo in acetato d'etile e lavando con acqua. Dopo il trattamento con MgSO_4 , dopo filtrazione e concentrazione, si ottiene una sostanza solida bianca con un punto di fusione di $125-128^\circ\text{C}$. I valori di spostamento δ [ppm] nello spettro $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) compaiono a 8,62 (d,1,J=9 Hz); 8,42 (d,1,J=9 Hz); 7,64 (t,1,J=7 Hz); 7,47-7,00 (m,6); 6,83 (d,2,J=7 Hz); 6,61 (s,4); 5,44 (s,2); 3,83 (s,6); 2,26 (s,6); 1,84 (s,12); 0,69 (m,3).

Esempio 21a: Tetrametilammonio-2,2'-bifenilildimesi
til-borato

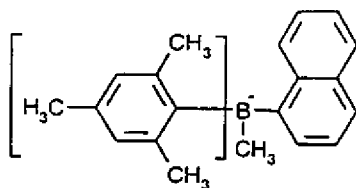


Ad una soluzione sottoposta ad agitazione di 7,06 g (0,023 moli) di 2,2'-dibromobifenile in 80 ml di tetraidrofurano (THF) si aggiungono nel corso di 2,5 ore a -78°C 60,5 ml di una soluzione 1,5M di t-butillitio in pentano (0,091 moli). La miscela di reazione viene sottoposta ad agitazione ancora per 1

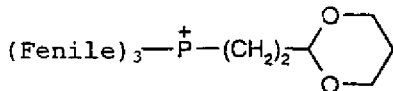
ora a -78°C e quindi si aggiungono 6,06 g (0,0226 moli) di dimesitilfluoroborano solido. La miscela di reazione viene lasciata riscaldare lentamente a temperatura ambiente e a questa temperatura viene sottoposta ad agitazione ancora per 15 ore. Il solvente viene rimosso e la sostanza solida ottenuta viene sciolta in 100 ml di metanolo: H_2O 4:1. La sospensione viene filtrata e il filtrato viene trattato con 2,97 g (0,027 moli) di cloruro di tetrametilammonio. La sostanza solida precipitata viene filtrata, lavata con acetato d'etile ed essiccata sotto vuoto. Si ottengono 6,31 g (59%) di una sostanza solida bianca, il cui punto di fusione è superiore a 230°C . Il segnale di spostamento nello spettro ^{11}B -NMR ripreso in CD_3CN , è -1,02 ppm.

Esempi 2g-2t: I composti degli Esempi 2g-2t vengono preparati secondo il Metodo C. Le strutture e i dati sono riportati nella Tabella 3b.

Tabella 3b



Esempio	Catione	Punto di fusione [°C]	¹¹ B-NMR; δ [ppm]
2g	$\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 (\text{n-C}_{16}\text{H}_{33})$	70-72	-4,65 (Acetone-d ₆)
2h		++	-8,83 (CDCl ₃)
2i		135-138	-4,65 (Acetone-d ₆)
2j	$\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 (\text{CH}_2\text{OH})$	161-163	-4,66 (Acetone-d ₆)
2k	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ (\text{CH}_2)_6 \text{N}^+ (\text{CH}_3)_3$	227-229	-4,67 (Acetone-d ₆)
2l	$\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3 ([\text{CH}_2]_3\text{Br})$	120-121	-4,66 (Acetone-d ₆)
2m		130-138	-4,66 (Acetone-d ₆)
2n		150-152	-4,65 (Acetone-d ₆)
2o	$(\text{Fenile})_3\text{P}=\text{N}^+=\text{P}(\text{Fenile})_3$	181-185	-4,65 (Acetone-d ₆)
2p		183-186	-4,65 (Acetone-d ₆)
2q		130-131	-4,66 (Acetone-d ₆)
2r	$(\text{Fenile})_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	98-110	-9,81 (CDCl ₃)

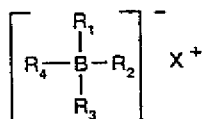
Esempio	Catione	Punto di fusione [°C]	¹¹ B-NMR; δ [ppm]
2s		103-108	-4,65 (Acetone-d ₆)
2t	(Fenile) ₃ S ⁺	127-135	-4,66 (Acetone-d ₆)

++ il valore non è stato determinato

Esempi 22a, 22b, 23a, 23b e 24a:

I composti vengono ottenuti secondo il Metodo C descritto sopra con l'impiego delle corrispondenti sostanze di partenza. I composti sono indicati nella Tabella 4.

Tabella 4



Es.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X ⁺	Punto di fusione [°C]	¹¹ B-NMR
22a	Mesitile	Mesitile	p-Fluoro-fenile	Metile	N(CH ₃) ₄	258-260	-9,86
22b	Mesitile	Mesitile	p-Fluoro-fenile	Butile	N(CH ₃) ₄	221-225	-8,63
23a	Mesitile	Mesitile	p-Cloro-fenile	Metile	N(CH ₃) ₄	255-256	-9,96
23b	Mesitile	Mesitile	p-Cloro-fenile	Butile	N(CH ₃) ₄	247-249	-8,73
24a	Mesitile	Mesitile	o-Tolile	Metile	N(CH ₃) ₄	>230	++

++ il valore non è stato determinato

Esempio 26: Prova di reattività in una vernice chiara

Mediante miscelazione dei seguenti componenti si prepara una composizione fotoinduribile:

10,0 g di dipentaeritritolo-monoidrossi-pentaacri-
lato, ®SR399, Sartomer (Craynor, Francia)
15,0 g di tripropilenglicol-diacrilato
15,0 g di N-vinilpirrolidone, Fluka
10,0 g di trismetilolpropantriacrilato, Degussa
50,0 g di uretan-acrilato ®Actilan AJ20, Société
National des Poudres et Explosifs
0,3 g di sostanza ausiliaria dello scorrimento
®Byk 300, Byk-Mallinckrodt.

Porzioni di questa composizione vengono riscaldate a 40°C e 1,6% del fotoiniziatore-borato da esaminare, riferito alla quantità totale della formulazione, vengono sciolti nella formulazione a questa temperatura. Tutte le operazioni vengono effettuate sotto luce rossa. I campioni trattati con l'iniziatore vengono applicati su un foglio di alluminio da 300 µm. Lo spessore dello strato secco è circa 60-70 µm. Su questa pellicola si applica un foglio di poliestere avente uno spessore di 76 µm e su questo viene applicato un negativo di prova standardizzato con 21 graduazioni di differente densità ottica (cuneo di Stouffer). Si ricopre il campione con un secondo foglio trasparente ai raggi ultravioletti e viene pressato su una lastra di metallo sotto vuoto. Si effettua l'irradiazione per

20 secondi ad una distanza di 30 cm per mezzo di una lampada MO61 da 5 kW. Dopo illuminazione, i fogli e la maschera vengono rimossi e lo strato irradiato viene sviluppato per 10 secondi in un bagno ad ultrasuoni a 23°C in etanolo. Si effettua l'essiccamento a 40°C per 5 minuti in un forno ad aria circolante. La sensibilità del sistema di iniziatori impiegato viene caratterizzata dall'indicazione dell'ultima graduazione del cuneo formata che non presenta appiccicosità. Quanto più elevato è il numero delle graduazioni, tanto più sensibile è il sistema esaminato. I risultati sono raccolti nelle Tabelle 4a fino a 4g.

Tabella 4a

Composto	Numero delle graduazioni indurite
1a	11
6a	12

Tabella 4b

Composto	Numero delle graduazioni indurite
2a	3
4b	5
4a	6

Tabella 4c

Composto	Numero delle graduazioni indurite
2b	8
3b	7
7a	10
8a	10
9a	13

Tabella 4d

Composto	Numero delle graduazioni indurite
14a	9

Tabella 4e

Composto	Numero delle graduazioni indurite
11a	6

Tabella 4f

Composto	Numero delle graduazioni indurite
13a	8
16a	6
19a	7
20a	10

Tabella 4g

Composto	Numero delle graduazioni indurite
22b	6

Esempio 27:

In una formulazione descritta come nell'Esempio 26 si introduce 0,4% del fotoiniziatore borato da esaminare e 0,3% di (N,N'-dibutil)dimetilindocarbocianinacloruro. La preparazione della pellicola, l'indurimento e la determinazione della reattività vengono effettuate parimenti come descritto nell'Esempio 25. I risultati sono riportati nelle Tabelle 5 fino a 5f.

Tabella 5

Composto	Numero delle graduazioni indurite	Comportamento alla sbianca*
1a	19	b
6a	18	b

* b = formulazione sbiancata (esame visivo)

Tabella 5a

Composto	Numero delle graduazioni indurite	Comportamento alla sbianca*
2a	18	b
4b	20	b
4a	17	-

* b = formulazione sbiancata (esame visivo)

- = visivamente non è rilevabile alcuna sbiancatura

Tabella 5b

Composto	Numero delle graduazioni indurite	Comportamento alla sbianca*
2b	18	b
3b	20	b
7a	17	-
8a	15	-
9a	18	b

* b = formulazione sbiancata (esame visivo)

- = visivamente non è rilevabile alcuna sbiancatura

Tabella 5c

Composto	Numero delle graduazioni indurite	Comportamento alla sbianca*
14a	16	b

* b = formulazione sbiancata (esame visivo)

Tabella 5d

Composto	Numero delle graduazioni indurite
11a	14

Tabella 5e

Composto	Numero delle graduazioni indurite
2f	15

Tabella 5f

Composto	Numero delle graduazioni indurite	Comportamento alla sbianca*
13a	11	-
16a	14	-
19a	9	-
20a	12	b

* b = formulazione sbiancata (esame visivo)

- = visivamente non è rilevabile alcuna sbiancatura

Esempio 28: Fotoindurimento di una miscela monomero-polimero

Si prepara una composizione fotoinduribile mediante miscelazione di

37,64 g di [®]Sartomer SR 444, pentaeritritolo-tria
crilato, (Sartomer Company, Westchester)

10,76 g di [®]Cymel 301, esametossimetilmelamina
(American Cyanamid, USA)

47,30 g di [®]Carboset 525, poliacrilato termoplasti
co con gruppi carbossilici (B.F. Goodrich)

4,30 g di polivinilpirrolidone PVP (GAF, USA)

319,00 g di cloruro di metilene e

30,00 g di metanolo.

Porzioni di questa composizione vengono mescolate con di volta in volta 1,6% di un borato conforme all'invenzione, riferito al contenuto in sostanza solida, mediante agitazione per 1 ora a

temperatura ambiente. Tutte le operazioni vengono effettuate sotto luce rossa. I campioni trattati con l'iniziatore vengono applicati su un foglio di alluminio da 300 μm (10 x 15 cm). Il solvente viene dapprima allontanato mediante essiccamento per 5 minuti a temperatura ambiente e quindi mediante riscaldamento a 60°C per 15 minuti in un forno ad aria circolante. Sullo strato di circa 30-35 μm , si applica un foglio di poliestere avente uno spessore di 76 μm e su questo si applica un negativo di prova standardizzato con 21 graduazioni di differente densità ottica (cuneo di Stouffer). Con un secondo foglio trasparente ai raggi ultravioletti, il campione viene ricoperto e viene pressato sotto vuoto su una lastra di metallo. Il campione viene quindi irradiato con una lampada allo xeno da 4 kW ad una distanza di 30 cm per 40 secondi. Dopo irradiazione, i fogli e la maschera vengono rimossi e lo strato irradiato viene sviluppato in un bagno ad ultrasuoni per 240 secondi con una soluzione allo 0,85% di carbonato di sodio in acqua. Quindi, si effettua l'essiccamento a 60°C per 15 minuti in un forno ad aria circolante. La sensibilità del sistema di iniziatori impiegato viene caratterizzata dall'indicazione dell'ultima graduazione di cuneo

priva di appiccicosità. Quanto più elevato è il numero delle graduazioni, tanto più sensibile è il sistema. Un aumento di due graduazioni indica circa un raddoppio della velocità di indurimento. I risultati sono indicati nelle Tabelle 6 e 6a.

Tabella 6

Composto	Numero delle graduazioni indurite
2a	6
4a	5
4b	7

Tabella 6a

Composto	Numero delle graduazioni indurite
7a	10
8a	8
3b	5
2b	9
14a	6
13a	5
19a	5
20a	6
16a	6

Esempio 29:

In una formulazione descritta come nell'Esempio

28 si introduce 0,3% di un fotoiniziatore borato con catione di colorante. La preparazione della pellicola, l'indurimento e la determinazione della reattività vengono effettuate come descritto nell'Esempio 28. I risultati sono rappresentati nelle Tabelle 7 e 7a.

Tabella 7

Composto	Numero delle graduazioni indurite
2c	19
2d	10

Tabella 7a

Composto	Numero delle graduazioni indurite	Comportamento alla sbianca*
3c	10	-
3d	18	b
2e	16	-

* b = formulazione sbiancata (esame visivo)

- = visivamente non è rilevabile alcuna sbiancatura

Esempio 30:

Si prepara una composizione fotoinduribile mediante miscelazione di

37,64 g di [®]Sartomer SR 444, pentaeritritolo-tria
crilato, (Sartomer Company, Westchester)

10,76 g di [®]Cymel 301, esametossimetilmelamina
(American Cyanamid, USA)

47,30 g di [®]Carboset 525, poliacrilato termoplastico con gruppi carbossilici (B.F. Goodrich)
4,30 g di polivinilpirrolidone PVP (GAF, USA)
319,00 g di cloruro di metilene e
30,00 g di metanolo.

Porzioni di questa composizione vengono mescolate con 0,4% del borato dell'Esempio 2a, 0,4% di isopropiltioxantone e 0,4% di (4-metiltiobenzoil)-metil-1-morfolino-etano, riferito al contenuto di sostanza solida, mediante agitazione per 1 ora a temperatura ambiente. Tutte le operazioni vengono effettuate sotto luce rossa. I campioni trattati con l'iniziatore vengono applicati su un foglio di alluminio da 200 μm (10 x 15 cm). Il solvente viene dapprima allontanato mediante essiccamento per 5 minuti a temperatura ambiente e quindi mediante riscaldamento a 60°C per 15 minuti in un forno ad aria circolante. Sullo strato di circa 30-35 μm , si applica un foglio di poliestere avente uno spessore di 76 μm e su questo si applica un negativo di prova standardizzato con 21 graduazioni di differente densità ottica (cuneo di Stouffer). Con un secondo foglio trasparente ai raggi ultravioletti, il campione viene ricoperto e viene pressato sotto vuoto su una lastra di metallo. La lastra viene quindi

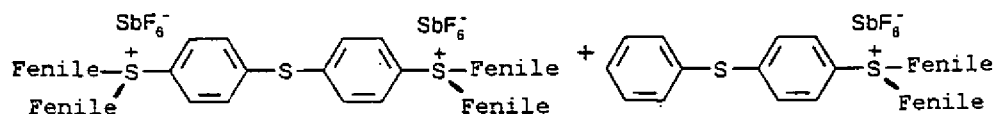
irradiata con una lampada ad alta pressione di mercurio drogata con un alogenuro di un metallo SMX-3.000 ad una distanza di 30 cm, per 40 secondi. Dopo irradiazione, i fogli e la maschera vengono rimossi e lo strato irradiato viene sviluppato in un bagno ad ultrasuoni per 180 secondi con una soluzione all'1% di carbonato di sodio in acqua. Quindi, si effettua l'essiccamento a 60°C per 15 minuti in un forno ad aria circolante. La sensibilità del sistema di iniziatori impiegato viene caratterizzata dall'indicazione dell'ultima graduazione di cuneo priva di appiccicosità. Quanto più elevato è il numero delle graduazioni, tanto più sensibile è il sistema. Un aumento di due graduazioni indica circa un raddoppio della velocità di indurimento. I risultati sono riportati nella Tabella 8.

Tabella 8

Numero delle graduazioni formate dopo		
10 sec.	20 sec.	40 sec.
10	12	14

Esempio 31:

In una composizione come descritta nell'Esempio 27 si introduce 0,6% del borato dell'Esempio 2a, 0,4% di isopropiltioxantone e 1,2% di Cyracure® UVI-6974) (Union Carbide) =



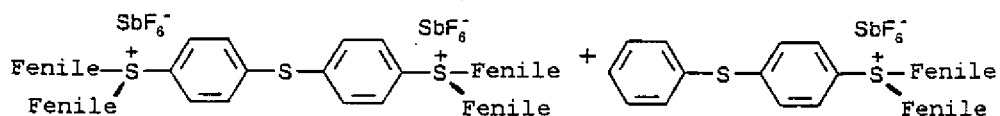
sotto forma di soluzione al 50% in propilencarbonato, riferito al contenuto in sostanza solida. La realizzazione e la valutazione della prova vengono effettuate anch'esse come descritto nell'Esempio 30. I risultati sono rilevabili dalla Tabella 9.

Tabella 9

Numero delle graduazioni formate dopo		
10 sec.	20 sec.	40 sec.
9	12	14

Esempio 32:

In una composizione come descritta nell'Esempio 30 si introducono 0,4% del borato dell'Esempio 2a, 0,4% di isopropiltioxantone, 0,8% di Cyracure® (UVI-6974) (Union Carbide) =



sotto forma di soluzione al 50% in propilencarbonato e 0,4% di (4-metiltiobenzoil)-metil-1-morfolino-etano, riferito al contenuto in sostanza solida. La realizzazione e la valutazione della prova vengono

effettuate anch'esse come descritto nell'Esempio 30.

I risultati sono rappresentati nella Tabella 10.

Tabella 10

Numero delle graduazioni formate dopo		
10 sec.	20 sec.	40 sec.
11	13	15

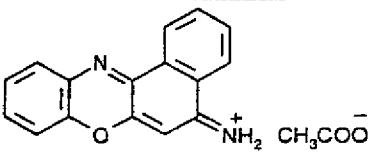
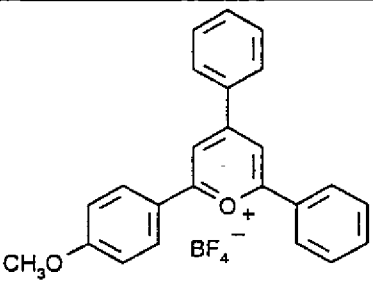
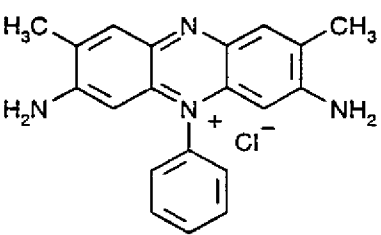
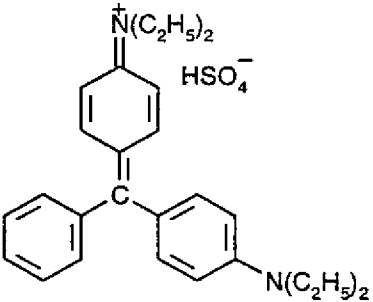
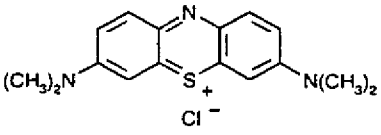
Esempio 33: In una formulazione come descritta nell'Esempio 28 si introducono 0,4% di un fotoiniziatore borato e 0,3% del colorante Safranin O. La preparazione della pellicola, l'indurimento e la determinazione della reattività vengono effettuate come descritto nell'Esempio 28. I risultati sono riportati nella Tabella 11.

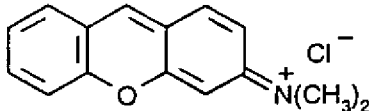
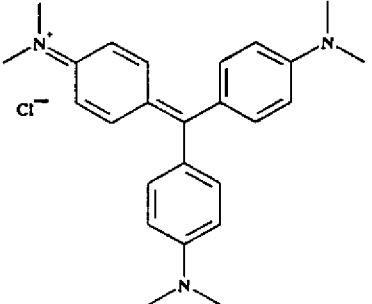
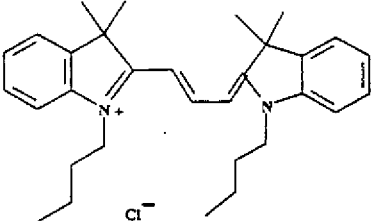
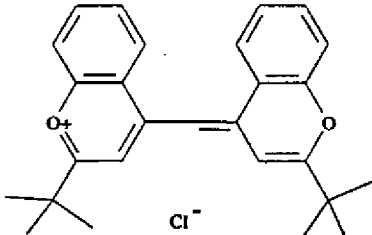
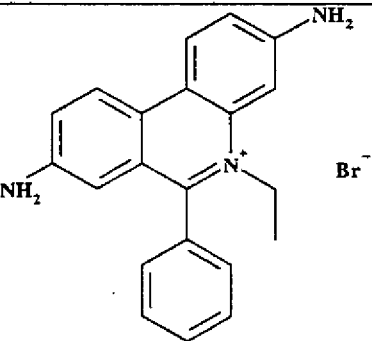
Tabella 11

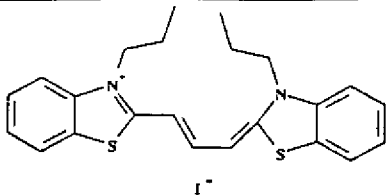
Composto	Numero delle graduazioni indurite
2g	16
2h	16
2i	3
2j	17
2k	18
2m	17
2o	13
2p	15
2q	15
2r	15
2s	15

Esempio 34: In una formulazione come descritta nell'Esempio 28 si introducono 0,4% del composto 2a e 0,3% di un colorante. Inoltre, invece della lampada allo xeno, si impiega un laser Nd/YAG a frequenza raddoppiata (COHERENT DPSS 532-50, diametro della radiazione 0,7 mm, divergenza $<1,3$ mrad) con radiazione monocromatica avente una lunghezza d'onda di 532 nm ed una potenza di 50 mW. Il raggio laser con un diametro di circa 3,3 mm viene fatto muovere con una velocità di 6 mm/secondo al disopra di un cuneo di Stouffer fissata sul campione, con 21 graduazioni. Dopo lo sviluppo, rimane una linea di diversa ampiezza e di diversa lunghezza. Per la valutazione, viene indicato quel numero di graduazioni in corrispondenza del quale è rilevabile ancora una linea indurita. La preparazione della pellicola, l'indurimento e la determinazione della reattività vengono effettuate parimenti come descritto nell'Esempio 28. I risultati sono riportati nella Tabella 12.

Tabella 12

Colorante	Numero delle graduazioni formate	Comportamento alla sbianca*
 Cresyl Violet	9	b
 -	7	-
 Safranin O	19	-
 Brilliant Green	15	-
 Methylene Blue	12	b

Colorante	Numero delle graduazioni formate	Comportamento alla sbianca*
 Pyronin GY	13	-
 Crystallviolet	16	-
 	21	b
 	15	b
 Ethidiumbromid	13	-

Colorante	Numero delle graduazioni formate	Comportamento alla sbianca*
 1	17	b

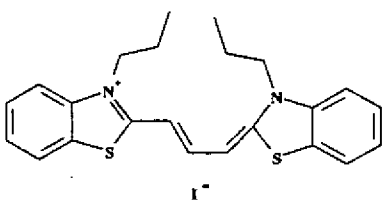
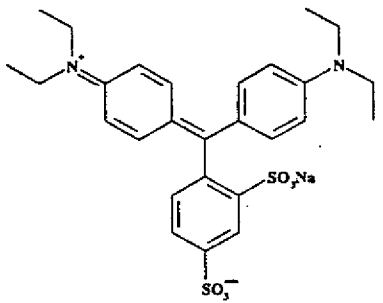
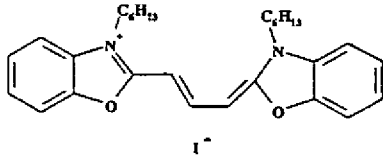
* b = formulazione sbiancata (esame visivo)
 - = visivamente non è rilevabile alcuna sbiancatura

Esempio 35:

Si impiegano le medesime formulazioni descritte nell'Esempio 28 e porzioni di questa composizione vengono mescolate con 0,4%, riferito alla quantità totale della formulazione, del composto 5 e 0,3% di un colorante. Tutte le operazioni vengono effettuate sotto luce rossa. I campioni vengono introdotti in flaconi di vetro per pillole aventi un diametro di circa 3 cm. Queste formulazioni vengono irradiate nei flaconi di vetro con un laser Nd/YAG a frequenza raddoppiata (COHERENT DPSS 532-50, diametro della radiazione 0,7 mm, divergenza <1,3 mrad) con radiazione monocromatica di lunghezza d'onda 532 nm e con una potenza di 50 mW a distanza di 30 cm per 10 secondi. Dopo l'irradiazione, la formulazione non indurita viene colata e lo strato indurito che rimane viene sviluppato in un bagno ad ultrasuoni a 23°C in etanolo per 10 secondi. L'essiccamento viene effettuato

a 40°C per 5 minuti in un forno ad aria circolante. Dopo lo sviluppo, rimane un'immagine aghi-forme di diversa lunghezza. Per la valutazione, viene indicata la lunghezza dell'immagine e questa è una misura per il potere di indurimento. I coloranti impiegati e i risultati sono riportati nella Tabella 13.

Tabella 13

Colorante	Lunghezza dell'immagine formata in mm
 1*	5
 Patentblau	10
 1*	8

Esempio 36:

Si procede come nell'Esempio 28, però impiegando 0,4% dei sali borati del colorante. Inoltre, invece della lampada a xeno si impiega un laser Nd/YAG a frequenza raddoppiata (COHERENT DPSS 532-100, diametro della radiazione 0,7 mm, divergenza <1,3 mrad) con radiazione monocromatica di lunghezza d'onda 532 nm e con una potenza di 100 mW. Il raggio laser, con un diametro di circa 3,3 mm, viene fatto muovere con una velocità di 6 mm/secondo al disopra di un cuneo di Stouffer fissato sul campione con 21 graduazioni. Dopo lo sviluppo, rimane una linea di diversa larghezza e lunghezza. Per la valutazione, viene indicato quel numero di graduazioni in corrispondenza del quale si rileva ancora una linea indurita. I coloranti impiegati e i risultati sono riportati nella Tabella 14.

Tabella 14

Composto	Numero delle graduazioni formate
2e	11

Esempio 37:

Si procede come nell'Esempio 35, però si impiegano sali di borati di coloranti in concentrazioni tali che la densità ottica di uno

strato di 2 mm per la lunghezza d'onda di 532 nm sia 0,5 e si impiega inoltre il composto 2a. A differenza dell'Esempio 34, si impiega un laser Nd/YAG a frequenza raddoppiata (COHERENT DPSS 532-100, diametro della radiazione 0,7 mm, divergenza <1,3 mrad) con radiazione monocromatica di lunghezza d'onda 532 nm e con una potenza di 100 mW e si effettua l'irradiazione ad una distanza di 30 cm per 5 secondi. I risultati sono riportati nella Tabella 15.

Tabella 15

Composto	Concentrazione del composto 2a	Lunghezza dell'immagine formata in mm	Comportamento alla sbianca*
0,03% 2e	0	5	-
0,03% 2e	0,3%	14	b
0,03% 2e	0,6%	17	b

* b = formulazione sbiancata (esame visivo)

- = visivamente non è rilevabile alcuna sbiancatura

Esempio 38:

Si impiegano le medesime formulazioni impiegate nell'Esempio 26 e porzioni di queste formulazioni vengono mescolate con 0,4% riferito alla quantità totale della formulazione del composto 2a e con 0,3% di un colorante. Tutte le operazioni vengono

effettuate sotto luce rossa. I campioni vengono introdotti in coperchi di plastica neri con un diametro di circa 1,5 cm e con un'altezza di circa 12 mm e vengono coperti con un foglio di Mylar. Questi campioni vengono irradiati con luce del giorno e con una dose di 1200 mJ/cm². Dopo l'esposizione la formulazione non indurita viene versata via e lo strato indurito che rimane viene sviluppato in un bagno ad ultrasuoni a 23°C in etanolo per 1 minuto. L'essiccamento viene effettuato a 40°C per 5 minuti in un forno ad aria circolante. Per la valutazione si misura lo spessore dello strato indurito e questa è una misura del potere di indurimento in profondità. I coloranti impiegati e i risultati sono riportati nella Tabella 16.

Tabella 16

Colorante	Spessore dello strato indurito in mm
Safranin O	1,45
Methylene blue	2,94

Esempio 39:

Si procede come descritto nell'Esempio 38 però invece di miscele di borati e coloranti, si impiega 0,4% del sale costituito da borato di colorante conforme all'invenzione e in aggiunta si impiega il

composto 2a. I risultati sono riportati nella Tabella 17.

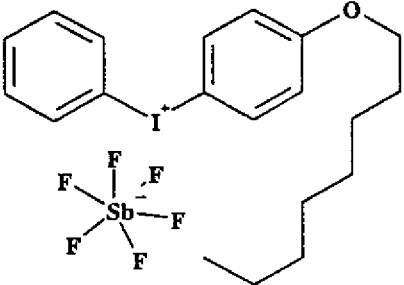
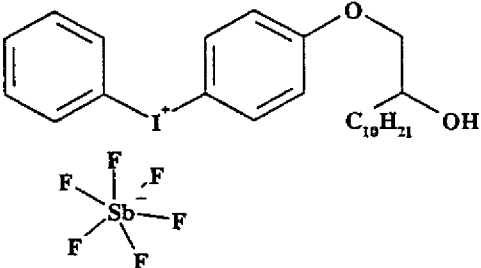
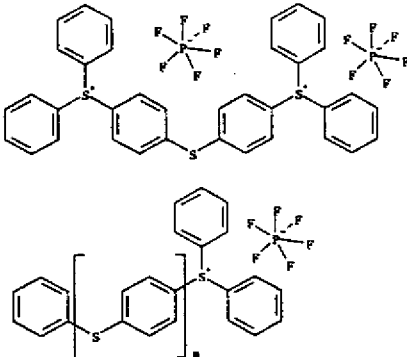
Tabella 17

Composto	Concentrazione del composto 2a	Spessore dello strato indurito in μm
2e	0	1140
2e	0,3%	1440
2e	0,6%	1880

Esempio 40:

Si procede come descritto nell'Esempio 26 però si aggiungono rispettivamente 0,4% di un fotoiniziatore cationico insieme con 0,4% del composto 2a. I risultati sono riportati nella Tabella 18.

Tabella 18

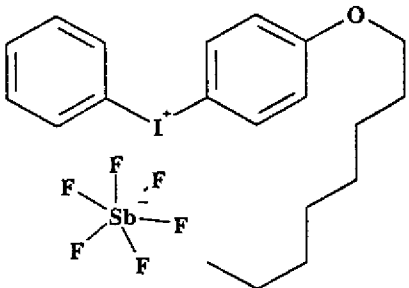
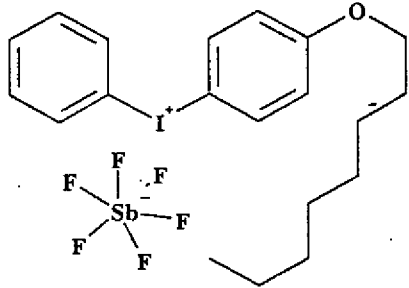
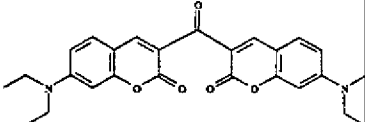
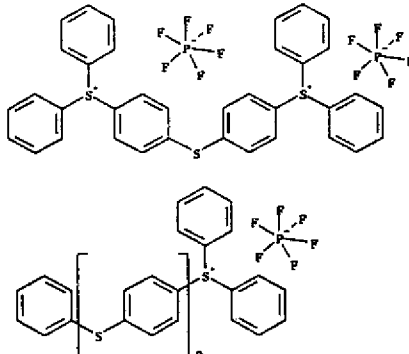
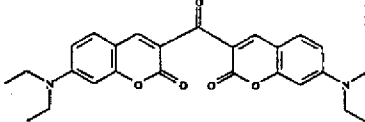
Fotoiniziatore cationico	Numero di stadi induriti
	4
	4
 UVI 6990	8

Esempio 41:

Si procede come descritto nell'Esempio 26, però si aggiunge rispettivamente lo 0,4% di un fotoiniziatore cationico insieme con 0,4% del

composto 2a e con 0,3% di un colorante. I risultati sono riportati nella Tabella 19.

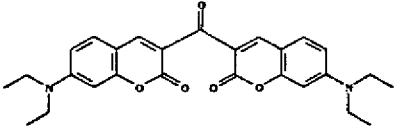
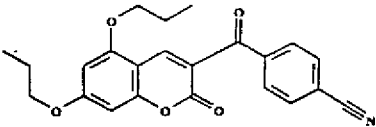
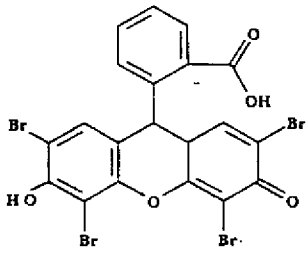
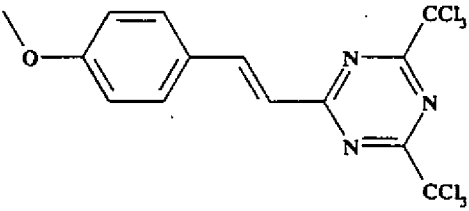
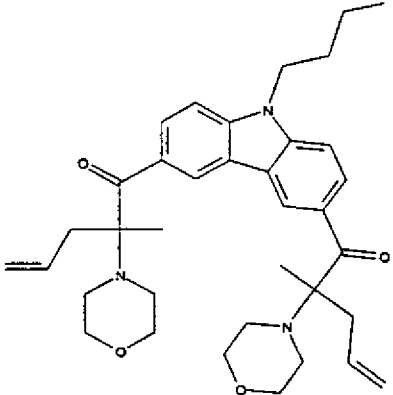
Tabella 19

Fotoiniziatore cationico	Colorante	Numero di stadi induriti
Trifenilsolfonio esafluorofosfato	Methylenblau	10
	Safranin O	14
		15
 UVI 6990		17

Esempio 42:

Si procede come descritto nell'Esempio 26 però si aggiungono rispettivamente 0,4% del composto 2a e 0,3% di un colorante oppure di un accettore di elettroni. I risultati sono descritti nella Tabella 20.

Tabella 20

Colorante o accettore di elettroni	Numero di stadi induriti	Comportamento alla sbianca
	14	b
	10	b
 Eosin	12	-
Quantacure ITX	11	-
CG 26-0753 	12	b
	12	-

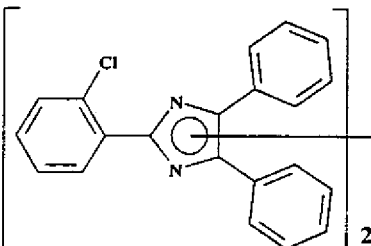
* b = formulazione sbiancata (esame visivo)

- = visivamente non è rilevabile alcuna sbiancatura

Esempio 43:

Si procede come descritto nell'Esempio 26 però si aggiungono rispettivamente 2% del composto 2a e 2% di un accettore di elettroni. I risultati sono riportati nella Tabella 21.

Tabella 21

Colorante o accettore di elettroni	Numero degli stadi induriti
 o-cloro-esaarilbisimimidazolo	4

Esempio 44:

Si procede come descritto nell'Esempio 26 però si aggiungono rispettivamente 0,4% del composto 2a e 0,3% di un accettore di elettroni e 0,3% di un colorante. I risultati sono riportati nella Tabella 22.

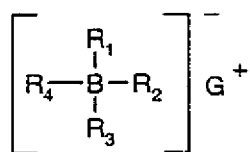
Tabella 22

Accettore di elettroni	Colorante	Numero di stadi induriti
Quantacure ITX	Safranin O	13

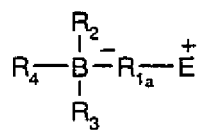
RIVENDICAZIONI

1. Composizione che contiene

- a) almeno un composto etilenicamente non saturo polimerizzabile e
- b) almeno un composto di formule I oppure I' come fotoiniziatore unimolecolare

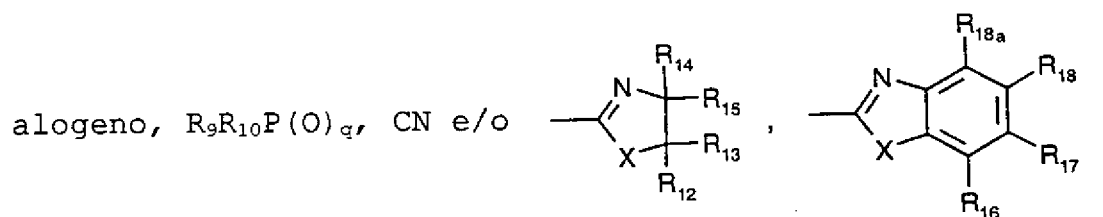


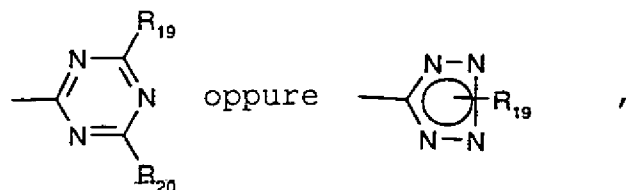
(I)



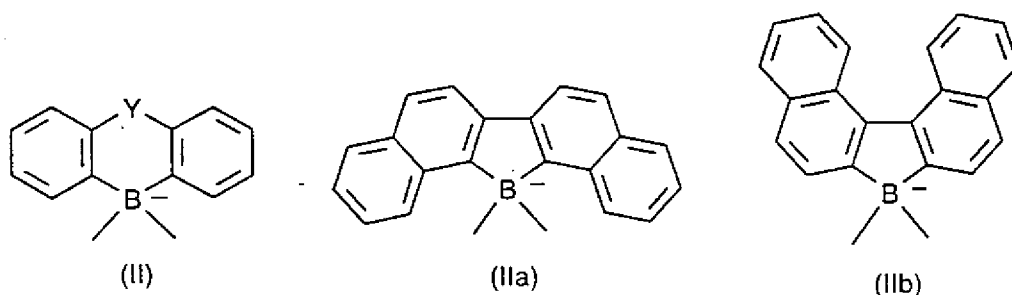
(I')

in cui R_1 , R_2 e R_3 indipendentemente l'uno dall'altro indicano fenile oppure un altro idrocarburo aromatico, con oppure senza eteroatomo, in cui questi radicali sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C_1 - C_{20} -alchile non sostituito oppure sostituito con OR_6 oppure con R_7R_8N , C_2 - C_{20} -alchile interrotto con uno o più radicali O, $S(O)_p$ oppure NR_5 , OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$,





oppure i radicali R_2 e R_3 formano ponti per cui si formano strutture di formule II, IIa oppure IIb



in cui gli anelli aromatici nelle formule II, IIa oppure IIb sono non sostituiti oppure sono sostituiti con C_1 - C_{20} -alchile, con C_2 - C_{20} -alchile interrotto con uno o più radicali O, $S(O)_p$ oppure NR_5 , OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, alogeno, $R_9R_{10}P(O)_q$, e/o $R_9R_{10}R_{11}Sn$;

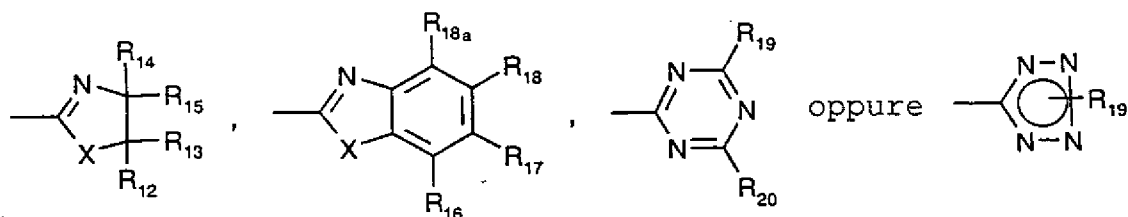
con le condizioni che almeno due dei radicali R_1 , R_2 e R_3 siano uguali e almeno due dei radicali R_1 , R_2 e R_3 siano radicali fenilici oppure radicali di idrocarburi aromatici sostituiti nelle due posizioni orto

oppure almeno un radicale R_1 , R_2 oppure R_3 è un

radicale arilico stericamente voluminoso e gli altri radicali R_1 , R_2 oppure R_3 sono radicali fenilici oppure radicali di idrocarburi aromatici sostituiti in almeno una posizione orto;

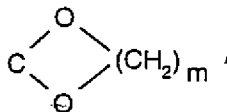
R_{1a} indica un radicale di un idrocarburo aromatico bivalente in cui questo radicale è non sostituito oppure è sostituito con C_1 - C_6 -alchile, OR_6 , $S(O)_pR_6$, $OS(O)_2R_6$, NR_7R_8 , $C(O)OR_6$, $C(O)NR_8R_7$, $C(O)R_9$, $SiR_9R_{10}R_{11}$ oppure con alogeno oppure R_{1a} indica fenil- C_1 - C_6 -alchilene;

R_4 indica fenile oppure un altro radicale di un idrocarburo aromatico con oppure senza eteroatomo, in cui detti radicali sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C_1 - C_{20} -alchile non sostituito oppure sostituito con OR_6 oppure con R_7R_8N , C_2 - C_{20} -alchile interrotto con uno o più radicali O , $S(O)_p$ oppure NR_5 , OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, alogeno, $R_9R_{10}P(O)_q$, CN e/o



oppure R_4 indica C_1 - C_{20} -alchile, C_2 - C_{20} -alchile interrotto con uno o più radicali O , $S(O)_p$ oppure

NR₅, C₃-C₁₂-cicloalchile, C₂-C₈-alchenile, fenil-C₁-C₆-alchile oppure naftil-C₁-C₃-alchile in cui i radicali C₁-C₂₀-alchile, C₃-C₁₂-cicloalchile, C₂-C₈-alchenile, fenil-C₁-C₆-alchile oppure naftil-C₁-C₃-alchile sono non sostituiti oppure sono sostituiti con OR₆, R₆S(O)_p, R₆S(O)₂O, R₇R₈N, R₆OC(O), R₇R₈NC(O), R₉C(O), R₉R₁₀R₁₁Si, R₉R₁₀R₁₁Sn, alogeno, R₉R₁₀P(O)_q, e/o CN;

Y indica (CH₂)_n, CH=CH, C(O), NR₅, O, S(O)_p oppure ;

n è 0, 1 oppure 2;

m è 2 oppure 3;

p è 0, 1 oppure 2;

q è 0 oppure 1;

E sta per R₂₁R₂₂R₂₃P, R₇R_{7a}R₈N oppure R₆R_{6a}S;

R₅ è idrogeno, C₁-C₁₂-alchile, fenil-C₁-C₆-alchile oppure fenile, in cui i radicali fenil-C₁-C₆-alchile oppure fenile sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C₁-C₆-alchile, C₁-C₁₂-alcossi e/o alogeno;

R₆ e R_{6a}, sono C₁-C₁₂-alchile non sostituito oppure sostituito con alogeno, fenil-C₁-C₆-alchile oppure fenile, in cui i radicali fenil-C₁-C₆-alchile oppure fenile sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C₁-C₆-alchile, C₁-C₁₂-alcossi e/o alogeno;

R₇, R_{7a} e R₈, indipendentemente l'uno dall'altro, sono

C₁-C₁₂-alchile non sostituito oppure sostituito con C₁-C₁₂-alcossi, alogeno, OH, COOR₆ oppure CN, C₃-C₁₂-cicloalchile, fenil-C₁-C₆-alchile oppure fenile, in cui i radicali fenil-C₁-C₆-alchile oppure fenile sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C₁-C₆-alchile, C₁-C₁₂-alcossi e/o alogeno, oppure R₇ e R₈, insieme con l'atomo di azoto al quale sono legati, formano un anello a 5 membri oppure a 6 membri che può contenere inoltre atomi di ossigeno oppure atomi di zolfo;

R₉, R₁₀ e R₁₁, indipendentemente l'uno dall'altro, sono C₁-C₁₂-alchile, C₃-C₁₂-cicloalchile, fenil-C₁-C₆-alchile oppure fenile, in cui i radicali fenil-C₁-C₆-alchile oppure fenile sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C₁-C₆-alchile, C₁-C₁₂-alcossi e/o alogeno;

R₁₂, R₁₃, R₁₄ e R₁₅, indipendentemente l'uno dall'altro, sono idrogeno, C₁-C₁₂-alchile non sostituito oppure sostituito con C₁-C₁₂-alcossi, fenil-C₁-C₆-alchile non sostituito oppure sostituito 1-5 volte con C₁-C₆-alchile, C₁-C₁₂-alcossi oppure alogeno, oppure fenile non sostituito oppure sostituito 1-5 volte con C₁-C₆-alchile, C₁-C₁₂-alcossi oppure alogeno, oppure i radicali R₁₂, R₁₃, R₁₄ e R₁₅, insieme, formano un anello aromatico sul quale possono essere condensati

ulteriori anelli aromatici;

R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{18a} , R_{19} e R_{20} , indipendentemente l'uno dall'altro, sono idrogeno, C_1 - C_{12} -alchile non sostituito oppure sostituito con C_1 - C_{12} -alcossi, OH oppure alogeno oppure fenile non sostituito oppure sostituito con C_1 - C_{12} -alchile, C_1 - C_{12} -alcossi, OH oppure alogeno;

R_{21} , R_{22} e R_{23} , indipendentemente l'uno dall'altro, sono C_1 - C_{12} -alchile, C_2 - C_{12} -alchenile, C_3 - C_{12} -cicloalchile, in cui i radicali C_1 - C_{12} -alchile, C_2 - C_{12} -alchenile, C_3 - C_{12} -cicloalchile sono non sostituiti oppure sostituiti con R_6 OCO oppure CN oppure R_{21} , R_{22} e R_{23} sono fenil- C_1 - C_6 -alchile non sostituito oppure sostituito 1-5 volte con C_1 - C_6 -alchile, C_1 - C_{12} -alcossi oppure alogeno oppure fenile non sostituito oppure sostituito 1-5 volte con C_1 - C_6 -alchile, C_1 - C_{12} -alcossi oppure alogeno;

X è N, S oppure O; e

G è un radicale che può formare ioni positivi.

2. Composizioni secondo la rivendicazione 1, in cui nei composti di formule I e I', R_1 e R_2 sono uguali.

3. Composizioni secondo la rivendicazione 1 in cui nei composti di formula I, R_1 , R_2 e R_3 , indipendentemente l'uno dall'altro, indicano fenile

alchile, trifluorometile oppure fenile non sostituito oppure sostituito 1-5 volte con C₁-C₆-alchile, C₁-C₁₂-alcossi e/o con alogeno.

6. Composizione secondo la rivendicazione 1, in cui nel composto di formule I e I', R₇ e R₈ indicano C₁-C₄-alchile, fenile, fenil-C₁-C₆-alchile oppure insieme con l'atomo di azoto al quale sono legati, formano un radicale pirrolidino, piperidino oppure morfolino.

7. Composizioni secondo la rivendicazione 1, in cui nel composto di formula I, R₁ e R₂ indicano 2,6-di(C₁-C₆-alchil)fenile, 2,6-di(C₁-C₆-alcossi)fenile, 2,6-bis(trifluorometil)fenile, 2,6-di(alogeno)fenile, 2,4,6-tri(C₁-C₆-alchil)fenile, 2,4,6-tri(C₁-C₆-alcossi)fenile, 2,4,6-tris(trifluorometil)fenile oppure 2,4,6-tri(alogeno)fenile.

8. Composizioni secondo la rivendicazione 1, in cui nel composto di formula I, R₁ e R₂ indicano mesitile.

9. Composizioni secondo la rivendicazione 1, in cui nel composto di formula I, R₁ indica 1-naftile, 2-(C₁-C₆-alchil)naft-1-ile, 1-antracile, 9-antracile oppure ferrocenile.

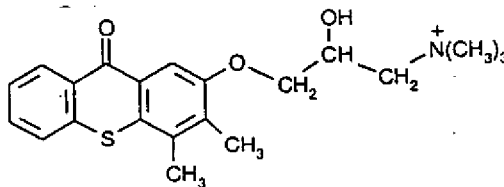
10. Composizioni secondo la rivendicazione 9, in cui nel composto di formula I R₁ e R₂ indicano

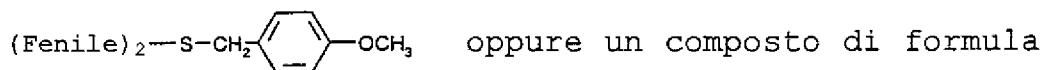
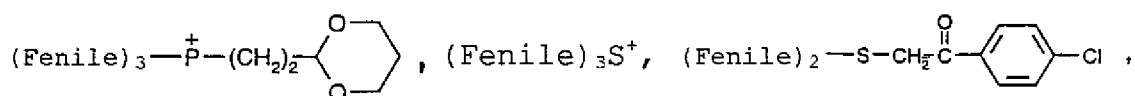
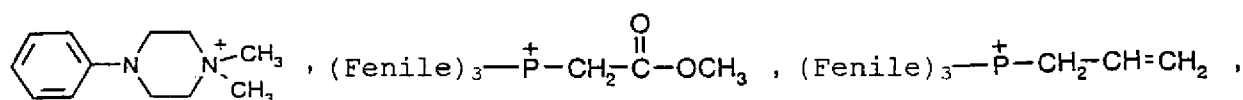
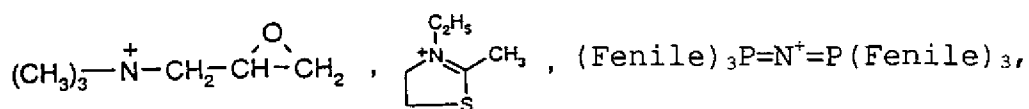
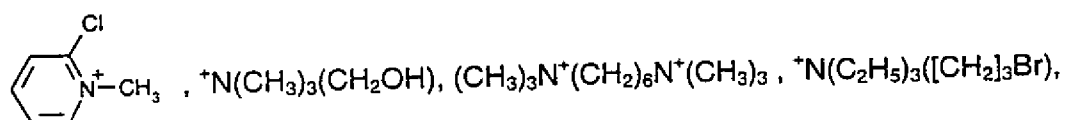
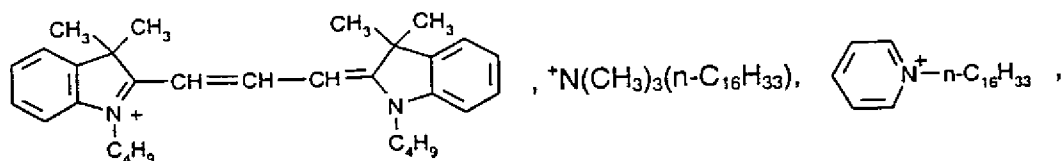
o-(C₁-C₆-alchil)fenile, o-(alogeno)fenile, o-(C₁-C₆-alcossi)fenile oppure o-trifluorometilfenile.

11. Composizioni secondo la rivendicazione 1, in cui nel composto di formula I, G rappresenta un metallo del gruppo I del sistema periodico nel primo stadio di ossidazione, in particolare indica Na⁺, K⁺ oppure Li⁺, oppure in cui G è MgZ₁⁺ oppure CaZ₁⁺, in cui Z₁ indica un alogeno oppure C₁-C₄-alcossi, oppure G rappresenta un sale di ammonio, fosfonio oppure solfonio.

12. Composizioni secondo la rivendicazione 1, in cui nel composto di formula I, R₁ e R₂ sono uguali e indicano fenile, naftile oppure antracile sostituito 1-5 volte con C₁-C₄-alchile e/o con alogeno, R₃ rappresenta fenile, bifenile, 1-naftile, 2-naftile, 9-antracile, 9-fenantrile oppure 1-pirenile non sostituito oppure sostituito con alogeno oppure con C₁-C₄-alchile, R₄ indica fenile oppure C₁-C₄-alchile oppure R₂ e R₃ formano un ponte e si forma una struttura di formula II, in cui Y rappresenta un legame e G indica tetrametilammonio,

Safranina O catione





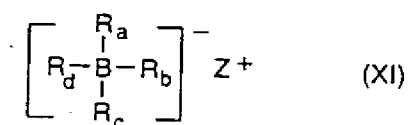
I', in cui R_{1a} indica naftilene ed E rappresenta trimetilammonio oppure dimetil-benzil-ammonio.

13. Composizione secondo una delle rivendicazioni 1-12, che contiene oltre ai componenti (a) e (b), almeno un coiniziatore (c).

14. Composizione secondo una delle rivendicazioni 1-12, in cui il coinziatore (c) è un colorante neutro, cationico oppure anionico.

15. Composizione secondo una delle rivendicazioni da 1 a 12, in cui il coiniziatore (c) è una sostanza che assorbe la luce UV.

16. Composizione secondo la rivendicazione 1, che contiene oltre ai componenti (a) e (b) almeno un composto di formula XI



in cui R_a , R_b , R_c e R_d , indipendentemente l'uno dall'altro, sono C_1 - C_{12} -alchile, trimetilsililmetile, fenile, un altro idrocarburo aromatico, C_1 - C_6 -alchilfenile, allile, fenil- C_1 - C_6 -alchile, C_2 - C_8 -alchenile, C_2 - C_8 -alchinile, C_3 - C_{12} -cicloalchile oppure radicali eterociclici saturi oppure non saturi, in cui i radicali fenile, un altro idrocarburo aromatico, fenil- C_1 - C_6 -alchile e un radicale eterociclico saturo oppure non saturo sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C_1 - C_{20} -alchile non sostituito oppure sostituito con OR_6 oppure R_7R_8N , C_2 - C_{20} -alchile interrotto con uno o più radicali O , $S(O)_p$ oppure NR_5 , OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, alogeno, $R_9R_{10}P(O)_q$, e/o CN ,

p è 0, 1 oppure 2;

q è 0 oppure 1;

R_5 è idrogeno, C_1 - C_{12} -alchile, fenil- C_1 - C_6 -alchile oppure fenile in cui i radicali fenil- C_1 - C_6 -alchile

oppure fenile sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C_1-C_6 -alchile, C_1-C_{12} -alcossi e/o alogeno;

R_6 è C_1-C_{12} -alchile non sostituito oppure sostituito con alogeno, fenil- C_1-C_6 -alchile oppure fenile, in cui i radicali fenil- C_1-C_6 -alchile oppure fenile sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C_1-C_6 -alchile, C_1-C_{12} -alcossi e/o alogeno;

R_7 e R_8 indipendentemente l'uno dall'altro sono C_1-C_{12} -alchile non sostituito oppure sostituito con C_1-C_{12} -alcossi, con alogeno, con OH, con $COOR_6$ oppure con CN, C_3-C_{12} -cicloalchile, fenil- C_1-C_6 -alchile oppure fenile in cui i radicali fenil- C_1-C_6 -alchile oppure fenile sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C_1-C_6 -alchile, C_1-C_{12} -alcossi, e/o alogeno oppure R_7 e R_8 , insieme con l'atomo di azoto al quale sono legati, formano un anello a 5 oppure a 6 membri che può inoltre contenere atomi di ossigeno oppure di zolfo;

R_9 , R_{10} e R_{11} , indipendentemente l'uno dall'altro, sono C_1-C_{12} -alchile, C_3-C_{12} -cicloalchile, fenil- C_1-C_6 -alchile oppure fenile, in cui i radicali fenil- C_1-C_6 -alchile oppure fenile sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C_1-C_6 -alchile, C_1-C_{12} -alcossi e/o alogeno; e

Z è un radicale che può formare ioni positivi.

17. Composizione secondo la rivendicazione 1, che contiene almeno un borato di formule I oppure I' e almeno un colorante che durante oppure dopo l'irradiazione cambia oppure perde il suo colore, in cui questo colorante può essere anche come catione componente del composto di formula I.

18. Composizione secondo una delle rivendicazioni da 1 a 17, caratterizzata dal fatto di contenere oltre al fotoiniziatore (b) ancora almeno un ulteriore fotoiniziatore (d) e/o altri additivi.

19. Composizione secondo la rivendicazione 18, in cui come ulteriore additivo si impiega un composto facilmente riducibile, in particolare un idrocarburo alogenato.

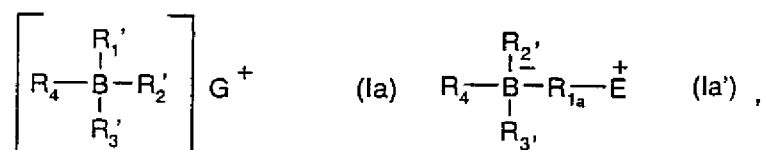
20. Composizione secondo la rivendicazione 18, che contiene come fotoiniziatore (d), un titanocene, un ferrocene, un benzofenone, un benzoinoalchilettere, un benzilchetale, un 4-aroil-1,3-diossolano, un dialcossiacetofenone, un α -idrossi- oppure α -amminoacetofenone, un α -idrossicicloalchilfenilchetone, uno xantone, un tioxantone, un antrachinone oppure un ossido di mono- oppure bis-acilfosfina oppure loro miscele come ulteriore fotoiniziatore.

21. Composizione secondo la rivendicazione 1, che oltre ai componenti (a) e (b), contiene almeno un colorante neutro, anionico oppure cationico oppure un tioxantone e un composto di onio.

22. Composizione secondo la rivendicazione 21, che contiene inoltre un fotoiniziatore a radicali, in particolare un α -amminocheton-composto.

23. Composizione secondo una delle rivendicazioni da 1 a 22, che contiene da 0,05 fino a 15, in particolare da 0,2 fino a 5% in peso del componente (b) rispettivamente dei componenti (b) + (d), riferito alla composizione.

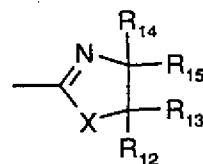
24. Composto di formule Ia e Ia'

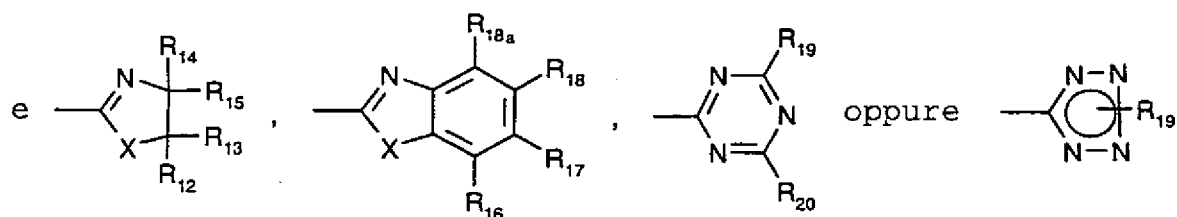


in cui

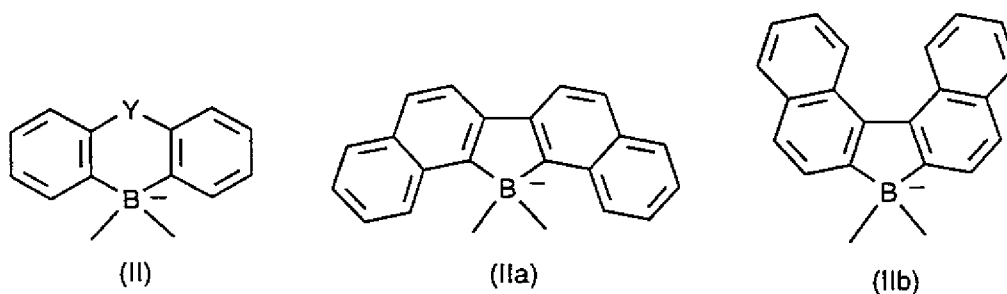
R_1' e R_2' , indipendentemente l'uno dall'altro, indicano fenile sostituito in almeno una posizione orto rispetto al legame con l'atomo di boro, con C_1 - C_{20} -alchile, con C_2 - C_{20} -alchile interrotto con uno o più radicali O, $S(O)_p$ oppure NR_5 , OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$,

$R_9R_{10}R_{11}Sn$, alogeno, $R_9R_{10}P(O)_q$, CN e/o





oppure i radicali R_1' e R_2' formano ponti per cui si formano strutture di formule II, IIa oppure IIb



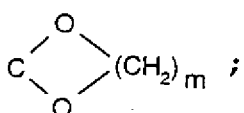
in cui gli anelli aromatici nella formula II sono non sostituiti oppure sono sostituiti con C_1 - C_{20} -alchile, C_2 - C_{20} -alchile interrotto con uno o più radicali O, $S(O)_p$ oppure NR_5 , OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, alogeno, $R_9R_{10}P(O)_q$, e/o $R_9R_{10}R_{11}Sn$;

R_{1a}' indica un radicale di un idrocarburo aromatico bivalente in cui questo radicale è non sostituito oppure è sostituito con C_1 - C_6 -alchile, OR_6 , $S(O)_pR_6$, $OS(O)_2R_6$, NR_8R_7 , $C(O)OR_6$, $C(O)NR_8R_7$, $C(O)R_9$, $SiR_9R_{10}R_{11}$ oppure alogeno oppure R_{1a}' indica fenil- C_1 - C_6 -alchilene;

R_3' è un radicale aromatico voluminoso,

R_4 indica fenile, C_1 - C_{20} -alchile, C_2 - C_{20} -alchile

interrotto con uno o più radicali O, S(O)_p oppure NR₅, C₃-C₁₂-cicloalchile, C₂-C₈-alchenile, fenil-C₁-C₆-alchile oppure naftil-C₁-C₃-alchile, in cui i radicali C₁-C₂₀-alchile, C₃-C₁₂-cicloalchile, C₂-C₈-alchenile, fenil-C₁-C₆-alchile oppure naftil-C₁-C₃-alchile sono non sostituiti oppure sono sostituiti con OR₆, R₆S(O)_p, R₆S(O)₂O, R₇R₈N, R₆OC(O), R₇R₈NC(O), R₉C(O), R₉R₁₀R₁₁Si, R₉R₁₀R₁₁Sn, alogeno, R₉R₁₀P(O)_q, e/o CN;

Y indica (CH₂)_n, CH=CH, C(O), NR₅, O, S(O)_p oppure  ;

n è 0, 1 oppure 2;

m è 2 oppure 3;

p è 0, 1 oppure 2;

q è 0 oppure 1;

E sta per R₂₁R₂₂R₂₃P, R₇R_{7a}R₈N oppure R₆R_{6a}S;

R₅ è idrogeno, C₁-C₁₂-alchile, fenil-C₁-C₆-alchile oppure fenile, in cui i radicali fenil-C₁-C₆-alchile oppure fenile sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C₁-C₆-alchile, C₁-C₁₂-alcossi e/o alogeno;

R₆ e R_{6a}, indipendentemente l'uno dall'altro, sono C₁-C₁₂-alchile, fenil-C₁-C₆-alchile oppure fenile, in cui i radicali fenil-C₁-C₆-alchile oppure fenile sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con

C₁-C₆-alchile, C₁-C₁₂-alcossi e/o alogeno;

R₇, R_{7a} e R₈, indipendentemente l'uno dall'altro, sono C₁-C₁₂-alchile, C₃-C₁₂-cicloalchile, fenil-C₁-C₆-alchile oppure fenile, in cui i radicali fenil-C₁-C₆-alchile oppure fenile sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C₁-C₆-alchile, C₁-C₁₂-alcossi e/o alogeno, oppure R₇ e R₈, insieme con l'atomo di azoto al quale sono legati, formano un anello a 5 membri oppure a 6 membri che può contenere inoltre atomi di ossigeno oppure atomi di zolfo;

R₉, R₁₀ e R₁₁, indipendentemente l'uno dall'altro, sono C₁-C₁₂-alchile, C₃-C₁₂-cicloalchile, fenil-C₁-C₆-alchile oppure fenile, in cui i radicali fenil-C₁-C₆-alchile oppure fenile sono non sostituiti oppure sono sostituiti 1-5 volte con C₁-C₆-alchile, C₁-C₁₂-alcossi e/o alogeno;

R₁₂, R₁₃, R₁₄ e R₁₅, indipendentemente l'uno dall'altro, sono idrogeno, C₁-C₁₂-alchile non sostituito oppure sostituito con C₁-C₁₂-alcossi, fenil-C₁-C₆-alchile non sostituito oppure sostituito 1-5 volte con C₁-C₆-alchile, C₁-C₁₂-alcossi oppure alogeno, oppure fenile non sostituito oppure sostituito 1-5 volte con C₁-C₆-alchile, C₁-C₁₂-alcossi oppure alogeno, oppure i radicali R₁₂, R₁₃, R₁₄ e R₁₅, insieme, formano un anello aromatico sul quale possono essere condensati

ulteriori anelli aromatici;

R_{21} , R_{22} e R_{23} , indipendentemente l'uno dall'altro, sono C_1-C_{12} -alchile, C_2-C_{12} -alchenile, C_3-C_{12} -cicloalchile, in cui i radicali C_1-C_{12} -alchile, C_2-C_{12} -alchenile, C_3-C_{12} -cicloalchile sono non sostituiti oppure sostituiti con R_6OCO oppure CN oppure R_{21} , R_{22} e R_{23} sono fenil- C_1-C_6 -alchile non sostituito oppure sostituito 1-5 volte con C_1-C_6 -alchile, C_1-C_{12} -alcossi oppure alogeno oppure fenile non sostituito oppure sostituito 1-5 volte con C_1-C_6 -alchile, C_1-C_{12} -alcossi oppure alogeno; e

G è un radicale che può formare ioni positivi.

25. Composti secondo la rivendicazione 24, in cui G indica un metallo del gruppo I del sistema periodico nel primo stadio di ossidazione, in particolare Na^+ , K^+ oppure Li^+ , oppure G è MgZ_1^+ oppure CaZ_1^+ , in cui Z_1 indica un alogeno oppure C_1-C_4 -alcossi, oppure G rappresenta un sale di ammonio, fosfonio oppure solfonio.

26. Composti secondo la rivendicazione 24, in cui R_3' indica 1- oppure 2-naftile, binaftile, antracile, fenantrile, pirenile, chinolile, isochinolile, bifenile, o-, m- oppure p-terfenile oppure trifenilfenile.

27. Impiego di composti definiti nelle

rivendicazioni 1 e 24 come fotoiniziatori unimolecolari per la fotopolimerizzazione di composti etilenicamente non saturi.

28. Procedimento per la fotopolimerizzazione di composti non volatili, monomeri, oligomeri oppure polimeri con almeno un doppio legame etilenicamente non saturo caratterizzato dal fatto che ai composti citati sopra si aggiunge almeno un composto di formule I oppure I' secondo la rivendicazione 1 oppure un composto di formula Ia secondo la rivendicazione 24 come fotoiniziatore unimolecolare e si irradia con luce che si estende dal campo dell'infrarosso attraverso il campo UV fino ad una lunghezza d'onda di 200 nm.

29. Impiego di una composizione secondo una delle rivendicazioni da 1 a 23 per la preparazione di vernici pigmentate e non pigmentate, di vernici in polvere, di colori da stampa, lastre da stampa, adesivi, masse per l'otturazione dei denti, conduttori di onde luminose, interruttori ottici, sistemi di prova con colorante, rivestimenti di cavi di fibre di vetro, sagome per serigrafia, materiali di resist, per incapsulare componenti elettrici ed elettronici, per la preparazione di materiali compositi, per la preparazione di materiali di

registrazione magnetica, per la preparazione di oggetti tridimensionali mediante stereolitografia, per la riproduzione fotografica e anche come materiale per la riproduzione di immagini, in particolare per riproduzioni olografiche.

30. Substrato rivestito che è rivestito su almeno una superficie con una composizione secondo una delle rivendicazioni da 1 a 23.

31. Procedimento per la produzione fotografica di immagini in rilievo, caratterizzato dal fatto che si espone ad una radiazione un substrato rivestito secondo la rivendicazione 30 secondo un modello di immagine e si allontanano le parti non irradiate quindi con un solvente.

32. Procedimento per la produzione di immagini in rilievo caratterizzato dal fatto che si irradia un substrato rivestito secondo la rivendicazione 30 per mezzo di un raggio laser mobile (senza maschera) e successivamente si allontanano le parti non irradiate con un solvente.

33. Impiego dei composti di formule I oppure I' oppure Ia oppure Ia' come iniziatori per la polimerizzazione termica di composti con doppi legami etilenicamente non saturi.

34. Procedimento per la polimerizzazione termica

di composti con doppi legami etilenicamente non saturi caratterizzato dal fatto che come iniziatore di polimerizzazione si aggiunge almeno un composto di formule I oppure I' oppure Ia oppure Ia'.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

Tr. 962/C/vf

I MANEAT
(firma)

(per sé e per gli altri)

