



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 643**

51 Int. Cl.:
C08F 2/50 (2006.01)
C07F 9/53 (2006.01)
C08F 283/01 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05731942 .8**
96 Fecha de presentación : **06.04.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1765878**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.03.2007**

54 Título: **Procedimiento para el fotocurado con diodos fotoemisores.**

30 Prioridad: **15.04.2004 US 562513 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.04.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Sitzmann, Eugene Valentine;**
Wostratzky, Donald;
Jankauskas, Jennifer y
Losapio, Greg

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 356 643 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el fotocurado con diodos fotoemisores

La presente invención se dirige a un procedimiento para fotocurar ciertos sistemas etilénicamente insaturados con una fuente de luz de diodos fotoemisores (LED).

- 5 Las fuentes de luz de diodos fotoemisores se han usado, por ejemplo, para aplicaciones dentales. Por ejemplo, según se divulga en las solicitudes de Patente de EE. UU. 2002113217, 2002115037 y 2001046652, CA 2332190, JP 2000271155, las Patentes de EE. UU. N° 6.200.134 y 6.0159.005, EP 780104, EP 780103, las Patentes de EE. UU. N° 5.316.473 y 6.007.965.
- 10 Ha sido difícil curar eficazmente ciertos revestimientos, manos de gel, materiales compuestos y adhesivos de sección gruesa; por ejemplo, secciones gruesas que son más gruesas de aproximadamente 0,25 mm [= aproximadamente 0,25 milésimas de pulgada].
- 15 Sorprendentemente, el presente procedimiento proporciona un buen curado superficial y un buen curado profundo sin arrugamiento superficial para secciones gruesas. También sorprendentemente, el presente procedimiento cura secciones gruesas más rápidamente que capas delgadas. Esto es especialmente sorprendente ya que lo opuesto es cierto con fuentes de luz convencionales tales como luz ultravioleta o visible.
- 20 Por lo tanto, la materia de la invención es un procedimiento para curar compuestos polimerizables etilénicamente insaturados, procedimiento que comprende añadir a dichos compuestos al menos un fotoiniciador de óxido de acilfosfina e irradiar la mezcla así obtenida con radiación procedente de una fuente de diodos fotoemisores.
- Ventajosamente, se emplean mezclas de fotoiniciadores de óxido de monoacilfosfina y óxido de bisacilfosfina.
- También ventajosamente, se emplean mezclas de fotoiniciadores bien de óxido de monoacilfosfina o bien de óxido de bisacilfosfina con fotoiniciadores de α -hidroxicetona.
- 25 Asimismo, se emplean mezclas de fotoiniciadores de óxido de monoacilfosfina, óxido de bisacilfosfina y α -hidroxicetona.
- En particular, el presente procedimiento es adecuado para revestimientos gruesos, manos de gel gruesas, materiales compuestos de varias hojas gruesos o capas de adhesivo gruesas.
- 30 Los revestimientos gruesos son mayores de aproximadamente 0,25 mm [= aproximadamente 0,25 milésimas de pulgada], por ejemplo de más de 0,25 mm a aproximadamente 0,76 mm [aproximadamente 30 milésimas de pulgada]. Los presentes revestimientos gruesos son, por ejemplo, revestimientos para metal, plástico o vidrio. Los revestimientos son, por ejemplo, revestimientos basados en acrilato.
- 35 Los presentes adhesivos son adhesivos en forma de capa gruesa, por ejemplo más de aproximadamente 0,25 mm, por ejemplo de más de aproximadamente 0,25 mm [= aproximadamente 10 milésimas de pulgada] a aproximadamente 0,76 mm [= aproximadamente 0,30 milésimas de pulgada]. Los adhesivos son, por ejemplo, adhesivos estratificados, estructurales o piezosensibles, tales como, por ejemplo, adhesivos piezosensibles de fusión en caliente.
- 40 Dichos adhesivos pueden ser adhesivos de fusión en caliente así como adhesivos al agua o al disolvente. En particular, son adecuados adhesivos piezosensibles, por ejemplo adhesivos piezosensibles de fusión en caliente curables por radiación ultravioleta. Dichos adhesivos, por ejemplo, comprenden al menos un componente de caucho, al menos un componente de resina como adherente y al menos un componente oleoso, por ejemplo en la relación en peso 30:50:20.
- 45 Adherentes adecuados son resinas naturales o sintéticas. El experto en la técnica conoce compuestos correspondientes adecuados así como componentes oleosos o cauchos adecuados.
- 50 Las manos de gel también son mayores de aproximadamente 0,25 mm [= aproximadamente 10 milésimas de pulgada], por ejemplo de más de aproximadamente 0,25 mm a aproximadamente 0,76 mm [= aproximadamente 30 milésimas de pulgada] de grosor. Las manos de gel son típicamente blancas, conteniendo una alta carga de TiO_2 , por ejemplo entre aproximadamente 10% y aproximadamente 25% en peso basado en toda la formulación.
- Por ejemplo, los presentes revestimientos, capas de adhesivo y manos de gel son mayores de aproximadamente 0,28, 0,31, 0,325, 0,36 o mayores de aproximadamente 0,38 mm [mayores de aproximadamente 11, 12, 13, 14 o mayores de aproximadamente 15 milésimas de pulgada].

Los materiales compuestos son sistemas gruesos de varias hojas, por ejemplo de más de aproximadamente 0,64 mm [alrededor de 25 milésimas de pulgada], por ejemplo de aproximadamente 0,64 mm a aproximadamente 7,6 mm [alrededor de 300 milésimas de pulgada mm]. Los materiales compuestos comprenden, por ejemplo, de aproximadamente 2 a aproximadamente 8 hojas. Los materiales compuestos son, por ejemplo, poliésteres estirénicos, que pueden contener fibras de vidrio y otros adyuvantes. La composición de material compuesto está constituida por un material de matriz autoestable, por ejemplo una tela de fibra de vidrio, o también, por ejemplo, fibras vegetales (cfr. K.-P. Mieck y T. Reussmann en *Kunststoffe* 85 (1995), 366-370), que se impregna con la formulación de fotocurado. Los artículos conformados que se producen a partir de composiciones de material compuesto son de estabilidad mecánica y resistencia altas.

Los materiales compuestos de acuerdo con esta invención se usan, por ejemplo, en barcas, paneles de cartón o madera contrachapada revestidos en ambas caras con plástico reforzado con fibra de vidrio, tubos, recipientes y similares. Otros ejemplos de materiales compuestos son revestimientos de resina de UP para piezas moldeadas que contienen fibras de vidrio (GRP), p. ej. láminas corrugadas y estratificados de papel. Los estratificados de papel también pueden basarse en resinas de urea o melamina. El revestimiento se produce sobre un soporte (por ejemplo una lámina) antes de la producción del estratificado. Una ventaja adicional es que la composición de material compuesto puede retirarse en un estado plástico parcialmente curado de la fuente de luz y puede conformarse. El curado completo se lleva a cabo subsiguientemente.

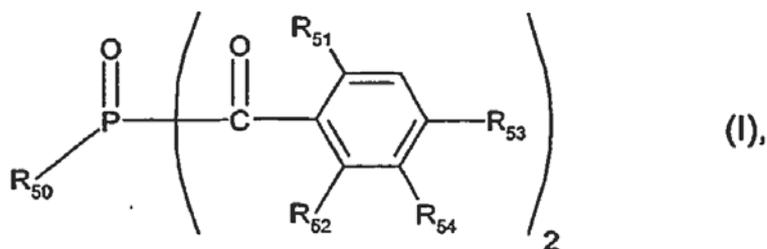
Los presentes materiales compuestos son, por ejemplo, transparentes.

Las fuentes de luz de led de acuerdo con la invención funcionan con poco calor. Por ejemplo, las fuentes de luz de led funcionan a aproximadamente 390 nm más o menos 30 nm a aproximadamente 250 mW/cm². Las fuentes de luz de led funcionan con poco calor, por ejemplo por debajo del p. e. de los materiales volátiles de la resina, por ejemplo por debajo del p. e. del estireno a presión atmosférica.

Los fotoiniciadores de óxido de acilfosfina se divulgan, por ejemplo en las Pat. de EE. UU. N° 4.324.744, 4.737.593, 5.942.290, 5.534.559, 6.020.528, 6.486.228 y 6.486.226, cuyas divulgaciones pertinentes son incorporadas por la presente memoria mediante referencia.

Los fotoiniciadores de óxido de acilfosfina son óxidos de bisacilfosfina u óxidos de monoacilfosfina.

Los fotoiniciadores de óxido de bisacilfosfina son de la fórmula I



en la que **R₅₀** es alquilo C₁-C₁₂, ciclohexilo o fenilo que no está sustituido o está sustituido con de 1 a 4 halógeno o alquilo C₁-C₈;

R₅₁ y **R₅₂** son cada uno independientemente entre sí alquilo C₁-C₈ o alcoxi C₁-C₈;

R₅₃ es hidrógeno o alquilo C₁-C₈; y

R₅₄ es hidrógeno o metilo.

Por ejemplo, **R₅₀** es alquilo C₂-C₁₀, ciclohexilo o fenilo que no está sustituido o está sustituido con de 1 a 4 alquilos C₁-C₄, Cl o Br.

Otra realización es cuando **R₅₀** es alquilo C₃-C₈, ciclohexilo o fenilo que no está sustituido o está sustituido en las posiciones 2, 3, 4 o 2,5 con alquilo C₁-C₄.

A modo de ejemplo, **R₅₀** es alquilo C₄-C₁₂ o ciclohexilo, **R₅₁** y **R₅₂** son cada uno independientemente entre sí alquilo C₁-C₈ o alcoxi C₁-C₈ y **R₅₃** es hidrógeno o alquilo C₁-C₈.

A modo de ejemplo, **R₅₁** y **R₅₂** son alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄ y **R₅₃** es hidrógeno o alquilo C₁-C₄. Otra realización es cuando **R₅₁** y **R₅₂** son metilo o metoxi y **R₅₃** es hidrógeno o metilo.

Por ejemplo, **R₅₁**, **R₅₂** y **R₅₃** son metilo.

Otra realización es cuando R₅₁, R₅₂ y R₅₃ son metilo y R₅₄ es hidrógeno.

Otra realización es cuando R₅₀ es alquilo C₃-C₈.

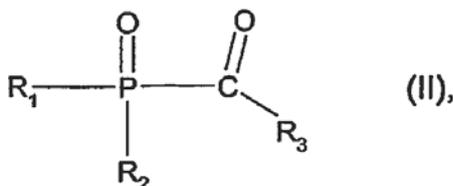
Por ejemplo, R₅₁ y R₅₂ son metoxi, R₅₃ y R₅₄ son hidrógeno y R₅₀ es isoctilo.

A modo de ejemplo, R₅₀ es isobutilo.

5 Por ejemplo, R₅₀ es fenilo.

El presente fotoiniciador de óxido de bisacilfosfina es, por ejemplo, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina (N° CAS 162881-26-7) o es óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-(2,4-bis-pentiloxifenil)fosfina.

Los fotoiniciadores de óxido de monoacilfosfina son de la fórmula II



10 en la que

R₁ y R₂ son independientemente entre sí alquilo C₁-C₁₂, bencilo, fenilo que no está sustituido o está sustituido de una a cuatro veces con halógeno, alquilo C₁-C₈ y/o alcoxi C₁-C₈, o son ciclohexilo o un grupo -COR₃, o

R₁ es -OR₄;

15 R₃ es fenilo que no está sustituido o está sustituido de una a cuatro veces con alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, alquil(C₁-C₈)-tio y/o halógeno; y

R₄ es alquilo C₁-C₈, fenilo o bencilo.

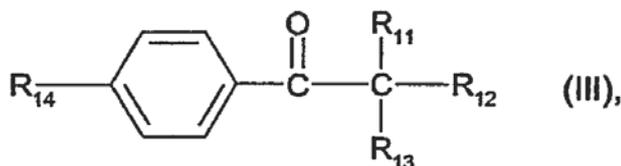
Por ejemplo, R₁ es -OR₄.

20 Por ejemplo, R₂ es fenilo que no está sustituido o está sustituido de una a cuatro veces con halógeno, alquilo C₁-C₈ y/o alcoxi C₁-C₈.

Por ejemplo, R₃ es fenilo que no está sustituido o está sustituido de una a cuatro veces con alquilo C₁-C₈.

Por ejemplo, el presente óxido de monoacilfosfina es óxido de 2,4,6-trimetilbenzoiletoxifenilfosfina (N° CAS 84434-11-7) u óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (N° CAS 127090-72-6).

25 El presente procedimiento puede emplear fotoiniciadores adicionales, por ejemplo fotoiniciadores de α-hidroxicetona de la fórmula III



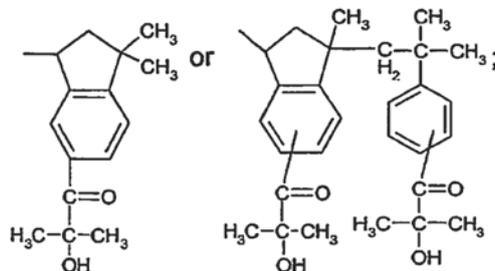
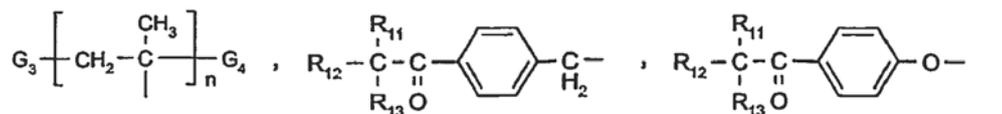
donde R₁₁ y R₁₂ son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C₁-C₆, fenilo, alcoxi C₁-C₆, OSiR₁₆(R₁₇)₂ o -O(CH₂CH₂O)_q-alquilo(C₁-C₆), o

30 R₁₁ y R₁₂, junto con el átomo de carbono al que están ligados, forman un anillo de ciclohexilo;

q es un número de 1 a 20;

R₁₃ es OH, alcoxi C₁-C₁₆ o -O(CH₂CH₂O)_q-alquilo(C₁-C₆);

R₁₄ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, hidroxialquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₈, -OCH₂CH₂-OR₁₅, -CH=CH₂, -C(CH₃)=CH₂ o es



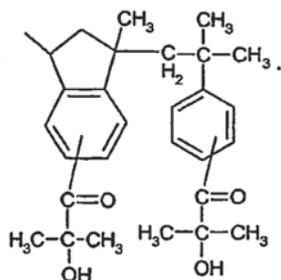
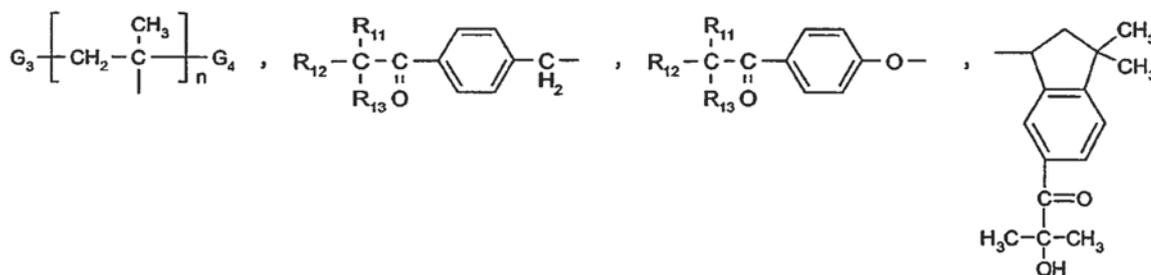
n es un número de 2 a 10;

R_{15} es hidrógeno, $-\text{COCH}=\text{CH}_2$ o $-\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$;

5 R_{16} y R_{17} son independientemente entre sí alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ o fenilo; y

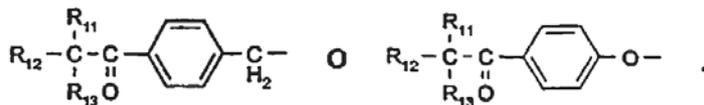
G_3 y G_4 son independientemente entre sí grupos extremos de estructura polímera, preferiblemente hidrógeno o metilo.

10 Fotoiniciadores de α -hidroxicetona que son de interés son aquellos en los que R_{11} y R_{12} son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ o fenilo o R_{11} y R_{12} , junto con el átomo de carbono al que están ligados, forman un anillo de ciclohexilo, R_{13} es OH, y R_{14} es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OR}_{15}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ o es



15 Por ejemplo, adecuados como los fotoiniciadores de α -hidroxicetona son aquellos en los que R_{11} y R_{12} son independientemente entre sí metilo o etilo o R_{11} y R_{12} , junto con el átomo de carbono al que están ligados, forman un anillo de ciclohexilo, R_{13} es hidrógeno y R_{14} es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$ o $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

También son interesantes compuestos en los que R_{14} es



A modo de ejemplo, fotoiniciadores de α -hidroxicetona adecuados son are α -hidroxiciclohexil-fenil-cetona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona, 2-hidroxi-2-metil-1-(4-isopropilfenil)propanona, 2-hidroxi-2-metil-1-(4-dodecilfenil)propanona, 2-hidroxi-1-[4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil]-2-metil-propan-1-ona y 2-hidroxi-2-metil-1-[(2-hidroxietoxi)fenil]propanona.

- 5 El presente fotoiniciador de α -hidroxicetona es, por ejemplo, α -hidroxiciclohexilfenilcetona o 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona.

El alquilo de cadena lineal o ramificada es, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, isopentilo, isoctilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo o dodecilo. Asimismo, el alcoxi o el alquiltio son de las mismas cadenas lineales o ramificadas.

- 10 Combinaciones de fotoiniciadores (combinaciones de FI) adecuadas se divulgan, por ejemplo, en la Pat. de EE. UU. N° 6.020.528 y la solicitud de Pat. de EE. UU. N° 60/498.848, presentadas el 29 de agosto de 2003, cuya divulgación es incorporada por la presente memoria mediante referencia.

- 15 Las presentes combinaciones de FI (fotoiniciadores) son, por ejemplo, una mezcla de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina (N° CAS 162881-26-7) y óxido de 2,4,6-trimetilbenzoiletoxifenilfosfina (N° CAS 84434-11-7) en relaciones peso:peso de aproximadamente 1:11, 1:10, 1:9, 1:8 o 1:7.

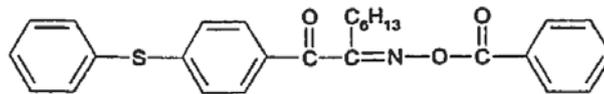
- 20 Otra combinación de FI especialmente adecuada es una mezcla de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoiletoxifenilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona (N° CAS 7473-98-5) en relaciones en peso de, a modo de ejemplo, aproximadamente 3:1:15 o 3:1:16 o 4:1:15 o 4:1:16.

Otra combinación de FI adecuada es una mezcla de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona en relaciones en peso de, a modo de ejemplo, aproximadamente 1:3, 1:4 o 1:5.

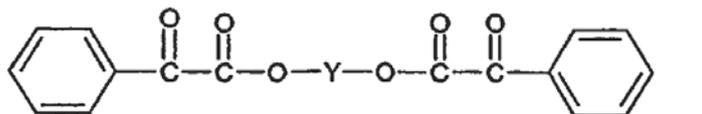
- 25 Los presentes FI o combinación de FI de óxido de acilfosfina están presentes en las composiciones curables por radiación en de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10% en peso, basado en el peso de la composición. A modo de ejemplo, el FI o la combinación de FI está presente en de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8%, de aproximadamente 1 a aproximadamente 7%, o de aproximadamente 2, 3, 4, 5 o 6% en peso basado en el peso de la composición curable por radiación.

- 30 Otros fotoiniciadores de acuerdo con esta invención son, por ejemplo, otros óxidos de mono-o bisacilfosfina tales como óxido de difenil-2,4,6-trimetilbenzoilfosfina u óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina; α -hidroxicetonas, tales como 1-hidroxiciclohexilfenilcetona o 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-metil-1-propanona; α -aminocetonas, tales como 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-(4-morfolinil)-1-propanona, 2-bencil-2-(dimetilamino)-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona, 2-(4-metilbencil-2-(dimetilamino)-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona o 2-bencil-2-(dimetilamino)-1-[3,4-dimetoxifenil]-1-butanona; benzofenonas, tales como benzofenona, 2,4,6-trimetilbenzofenona, 4-metilbenzofenona, 2-metilbenzofenona, 2-metoxicarbonilbenzofenona, 4,4'-bis(clorometil)-benzofenona, 4-clorobenzofenona, 4-fenilbenzofenona, 4,4'-bis(dimetilamino)-benzofenona, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona, 12-benzoilbenzoato de metilo, 3,3'-dimetil-4-metoxibenzofenona, 4-(4-metilfeniltio)benzofenona, 2,4,6-trimetil-4'-fenil-benzofenona o 3-metil-4'-fenil-benzofenona; compuestos cetálicos, por ejemplo 2,2-dimetoxi-1,2-difenil-etanona; y ésteres de ácido fenilgloxílico monómeros o dímeros, tales como éster de ácido metilfenilgloxílico, 5,5'-oxodi(etilenoxidicarbonilfenilo) o 1,2-(benzoilcarboxi)etano.

- 45 Otros fotoiniciadores adecuados de acuerdo con esta invención, con o sin fotoiniciadores de óxido de acilfosfina, son, por ejemplo, ésteres de oxima como los divulgados en la Pat. de EE. UU. N° 6.596.445, cuya divulgación es incorporada por la presente memoria mediante referencia. Un fotoiniciador de éster de oxima adecuado es, por ejemplo



Otra clase de fotoiniciadores adecuados de acuerdo con esta invención, con o sin fotoiniciadores de óxido de acilfosfina, son, por ejemplo, glioxalatos de fenilo, por ejemplo como los divulgados en la Pat. de EE. UU. N° 6.048.660, cuya divulgación es incorporada por la presente memoria mediante referencia; por ejemplo, glioxalatos de fenilo de la fórmula



- 5 en la que Y es alquileo C₁-C₁₂, ciclohexileno, alquileo C₂-C₄₀ interrumpido una o más veces por ciclohexileno, O, S, o NR₃₀, y R₃₀ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ o fenilo, preferiblemente Y es CH₂CH₂-O-CH₂CH₂.

Las mezclas fotopolimerizables pueden contener diversos aditivos además del fotoiniciador. Ejemplos de estos son inhibidores térmicos, que están destinados a prevenir la polimerización prematura, siendo ejemplos hidroquinona, derivados de hidroquinona, p-metoxifenol, beta-naftol o fenoles estéricamente impedidos, tales como 2,6-di(terc-butil)-p-cresol. La vida útil en la oscuridad puede incrementarse, por ejemplo, al usar compuestos de cobre, tales como nafenato de cobre, estearato de cobre u octoato de cobre, compuestos de fósforo, por ejemplo trifenilfosfina, tributilfosfina, fosfito de trietilo, fosfito de trifenilo o fosfito de tribencilo, compuestos de amonio cuaternario, tales como cloruro de tetrametilamonio o cloruro de trimetilbencilamonio, o derivados de hidroxilamina, tales como N-dietilhidroxilamina. A fin de excluir el oxígeno atmosférico durante la polimerización, pueden añadirse parafina o sustancias cerosas similares; estas migran a la superficie al comenzar la polimerización debido a su baja solubilidad en el polímero, y forman una capa superficial transparente que evita la entrada de aire. Asimismo, es posible una capa de barrera para el oxígeno. Estabilizantes frente a la luz que pueden añadirse son absorbentes UV, por ejemplo absorbentes UV comerciales muy conocidos del tipo hidroxifenilbenzotriazol, hidroxifenilbenzofenona, oxalamida o hidroxifenil-s-triazina. Es posible usar individualmente tales compuestos o mezclas de los mismos, con o sin el uso de estabilizantes frente a la luz de amina estéricamente impedida (HALS). Las aminas estéricamente impedidas se basan, por ejemplo, en 2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

- 25 Absorbentes UV y aminas estéricamente impedidas son, por ejemplo:

2-(2-Hidroxifenil)-2H-benzotriazoles, por ejemplo hidroxifenil-2H-benzotriazoles y benzotriazoles comerciales conocidos como los divulgados en las Patentes de Estados Unidos N° 3.004.896; 3.055.896; 3.072.585; 3.074.910; 3.189.615; 3.218.332; 3.230.194; 4.127.586; 4.226.763; 4.275.004; 4.278.589; 4.315.848; 4.347.180; 4.383.863; 4.675.352; 4.681.905. 4.853.471; 5.268.450; 5.278.314; 5.280.124; 5.319.091; 5.410.071; 5.436.349; 5.516.914; 5.554.760; 5.563.242; 5.574.166; 5.607.987. 5.977.219 y 6.166.218, tales como 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(3,5-di-t-butil-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-5-t-butilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-5-t-octilfenil)-2H-benzotriazol, 5-cloro-2-(3,5-di-t-butil-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol, 5-cloro-2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(3-sec-butil-5-t-butil-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-2H-benzotriazol, 2-(3,5-di-t-amil-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol, 2-(3,5-bis-α-cumil-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol, 2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-(2-(ω-hidroxi-octa-(etilenoxi)carbonil-etil)-fenil)-2H-benzotriazol, 2-(3-dodecil-2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-(2-octiloxicarbonil)etilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol dodecilado, 2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-(2-octiloxicarboniletíl)fenil)-5-cloro-2H-benzotriazol, 2-(3-terc-butil-5-(2-(2-etilhexiloxi)-carboniletíl)-2-hidroxifenil)-5-cloro-2H-benzotriazol, 2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-(2-metoxicarboniletíl)fenil)-5-cloro-2H-benzotriazol, 2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-(2-metoxicarboniletíl)fenil)-2H-benzotriazol, 2-(3-t-butil-5-(2-(2-etilhexiloxi)carboniletíl)-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol, 2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-(2-isooctiloxicarboniletíl)fenil)-2H-benzotriazol, 2,2'-metilen-bis(4-t-octil-(6-2H-benzotriazol-2-il)fenol), 2-(2-hidroxi-3-α-cumil-5-t-octilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3-t-octil-5-α-cumilfenil)-2H-benzotriazol, 5-fluoro-2-(2-hidroxi-3,5-di-α-cumilfenil)-2H-benzotriazol, 5-cloro-2-(2-hidroxi-3,5-di-α-cumilfenil)-2H-benzotriazol, 5-cloro-2-(2-hidroxi-3-α-cumil-5-t-octilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-(2-isooctiloxicarboniletíl)fenil)-5-cloro-2H-benzotriazol, 5-trifluorometil-2-(2-hidroxi-3-α-cumil-5-t-octilfenil)-2H-benzotriazol, 5-trifluorometil-2-(2-hidroxi-5-t-octilfenil)-2H-benzotriazol, 5-

- 5 trifluorometil-2-(2-hidroxi-3,5-di-t-octilfenil)-2H-benzotriazol,3-(5-trifluorometil-2H-benzotriazol-2-il)-5-t-butil-4-hidroxi-hidrocinnamato de metilo, 5-butilsulfonil-2-(2-hidroxi-3- α -cumil-5-t-octilfenil)-2H-benzotriazol, 5-trifluorometil-2-(2-hidroxi-3- α -cumil-5-t-butilfenil)-2H-benzotriazol, 5-trifluorometil-2-(2-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)-2H-benzotriazol, 5-trifluorometil-2-(2-hidroxi-3,5-di- α -cumilfenil)-2H-benzotriazol, 5-butilsulfonil-2-(2-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)-2H-benzotriazol y 5-fenilsulfonil-2-(2-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)-2H-benzotriazol.
- 2-Hidroxibenzofenonas, por ejemplo los derivados 4-hidroxi, 4-metoxi, 4-octiloxi, 4-deciloxi, 4-dodeciloxi, 4-benciloxi, 4,2',4'-trihidroxi y 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi.
- 10 Ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos, como, por ejemplo, salicilato de 4-terc-butilfenilo, salicilato de fenilo, salicilato de octilfenilo, dibenzoilresorcinol, bis(4-terc-butilbenzoil)resorcinol, benzoilresorcinol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2,4-di-terc-butilfenilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de hexadecilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de octadecilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2-metil-4,6-di-terc-butilfenilo.
- 15 Acrilatos y malonatos, por ejemplo, éster etílico o éster isoocílico de ácido α -ciano- β , β -difenilacrílico, éster metílico de ácido α -carbometoxi-cinámico, éster metílico o éster butílico de ácido α -ciano- β -metil-p-metoxi-cinámico, éster metílico de ácido α -carbometoxi-p-metoxi-cinámico, N-(β -carbometoxi- β -cianovinil)-2-metil-indolina, Sanduvor® PR25, p-metoxibencilidienmalonato de dimetilo (N° CAS 7443-25-6) y Sanduvor® PR31, p-metoxibencilidienmalonato de di-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilo) (N° CAS 147783-69-5).
- 20 Estabilizantes de amina estéricamente impedida, por ejemplo 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-alil-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-bencil-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), succinato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), n-butil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmalonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), el condensado de 1-(2-hidroxi-etil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametildiamina y 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, nitrilotriacetato de tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), tetracarboxilato de tetraquis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butano, 1,1'-(1,2-etanodil)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilo), 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4.5]decano-2,4-diona, sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo), succinato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo), condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametildiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, el condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4.5]decano-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, un producto de condensación de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametildiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, un producto de condensación de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (N° de Reg. de CAS [136504-96-6]); N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-di-aza-4-oxoespiro[4,5]decano, un producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxoespiro[4,5]decano y epiclorhidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)oxicarbonil)-2-(4-metoxifenil)etano, N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametildiamina, diéster de ácido 4-metoxi-metilen-malónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina, poli[metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano, producto de reacción de ácido maleico y copolímero de anhídrido- α -olefina con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina.
- 55 La amina estéricamente impedida también puede ser uno de los compuestos descritos en la Pat. de EE. UU. N° 5.980.783. La amina estéricamente impedida también puede ser uno de los compuestos descritos en las Pat. de EE. UU. N° 6.046.304 y 6.297.299, cuyas divulgaciones son incorporadas por la presente memoria mediante referencia.
- 60 Aminas estéricamente impedidas sustituidas en al átomo de N por un grupo alcoxi sustituido con hidroxilo, por ejemplo compuestos tales como 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-hexadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, el producto de reacción de 1-oxil-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina con un radical carbonado de

alcohol t-amílico, 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, sebacato de bis(1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), adipato de bis(1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), succinato de bis(1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), glutarato de bis(1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo) y 2,4-bis{N-[1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il]-N-butilamino}-6-(2-hidroxi-etilamino)-s-triazina.

Oxamidas, por ejemplo 4,4'-dioctiloxianilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2-etoxi-2'-etiloxanilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)oxamida, 2-etoxi-5-terc-butil-2'-ethoxanilida y su mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-terc-butoxanilida, mezclas de oxanilidas disustituidas con metoxi en o y p y mezclas de oxanilidas disustituidas con etoxi en o y p.

Tris-aril-o-hidroxi-fenil-s-triazinas, por ejemplo tris-aril-o-hidroxi-fenil-s-triazinas y triazinas comerciales conocidas como las divulgadas en las Patentes de Estados Unidos Nº 3.843.371, 4.619.956, 4.740.542, 5.096.489, 5.106.891, 5.298.067, 5.300.414, 5.354.794, 5.461.151, 5.476.937, 5.489.503, 5.543.518, 5.556.973, 5.597.854, 5.681.955, 5.726.309, 5.736.597, 5.942.626, 5.959.008, 5.998.116, 6.013.704, 6.060.543, 6.187.919, 6.242.598 y 6.468.958, por ejemplo 4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-s-triazina, Cyasorb® 1164, Cytec Corp, 4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-s-triazina, 2,4-bis(2,4-dihidroxifenil)-6-(4-clorofenil)-s-triazina, 2,4-bis[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]-6-(4-clorofenil)-s-triazina, 2,4-bis[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-4-(2-hidroxi-etoxi)fenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-s-triazina, 2,4-bis[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]-6-(4-bromofenil)-s-triazina, 2,4-bis[2-hidroxi-4-(2-acetoxietoxi)fenil]-6-(4-clorofenil)-s-triazina, 2,4-bis(2,4-dihidroxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-s-triazina, 2,4-bis(4-bifenilil)-6-(2-hidroxi-4-octiloxicarbonil-etilideno)fenil)-s-triazina, 2-fenil-4-[2-hidroxi-4-(3-sec-butiloxi-2-hidroxi-propiloxi)fenil]-6-[2-hidroxi-4-(3-sec-amiloxi-2-hidroxi-propiloxi)fenil]-s-triazina, 2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-[2-hidroxi-4-(3-benciloxi-2-hidroxi-propiloxi)fenil]-s-triazina, 2,4-bis(2-hidroxi-4-n-butiloxifenil)-6-(2,4-di-n-butiloxifenil)-s-triazina, 2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-[2-hidroxi-4-(3-noniloxi*2-hidroxi-propiloxi)-5- α -cumilfenil]-s-triazina (* indica una mezcla de grupos octiloxi, noniloxi y deciloxi), metileno-bis-(2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-[2-hidroxi-4-(3-butiloxi-2-hidroxi-propoxi)fenil]-s-triazina, mezcla de dímeros puenteados con metileno, puenteados en las posiciones 3:5', 5:5' y 3:3' en una relación 5:4:1, 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-isooctiloxicarbonil-propilideno)fenil)-s-triazina, 2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-(2-hidroxi-4-hexiloxi-5- α -cumilfenil)-s-triazina, 2-(2,4,6-trimetilfenil)-4,6-bis[2-hidroxi-4-(3-butiloxi-2-hidroxi-propiloxi)fenil]-s-triazina, 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-sec-butiloxi-2-hidroxi-propiloxi)-fenil]-s-triazina, mezcla de 4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-2-(2-hidroxi-4-(3-dodeciloxi-2-hidroxi-propoxi)-fenil)-s-triazina y 4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-2-(2-hidroxi-4-(3-trideciloxi-2-hidroxi-propoxi)-fenil)-s-triazina, Tinuvin® 400, Ciba Specialty Chemicals Corp., 4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-2-(2-hidroxi-4-(3-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxi-propoxi)-fenil)-s-triazina y 4,6-difenil-2-(4-hexiloxi-2-hidroxi-fenil)-s-triazina.

Para acelerar la fotopolimerización, es posible añadir aminas, por ejemplo trietanolamina, N-metildietanolamina, p-dimetilaminobenzoato de etilo o cetona de Michler. La acción de las aminas puede intensificarse mediante la adición de cetonas aromáticas de tipo benzofenona. Ejemplos de aminas que pueden usarse como eliminadores de oxígeno son N,N-dialquilaminas como las descritas en EP-A-339 841. Aceleradores, co iniciadores y autooxidantes adicionales son tioles, tioéteres, disulfuros y fosfinas, como los descritos, por ejemplo, en EP-A-438 123 y GB-A-2 180 358.

La fotopolimerización también puede acelerarse mediante la adición de fotosensibilizadores, que cambian o amplían la sensibilidad espectral. Estos son, en particular, compuestos carbonílicos aromáticos, tales como derivados de benzofenona, derivados de tioxantona, derivados de antraquinona y derivados de 3-acilcumarina, y también 3-(aroilmetil)tiazolinas, y también colorantes de eosina, rodamina y eritrosina.

El procedimiento de curado puede apoyarse, en particular, mediante composiciones que están pigmentadas (por ejemplo con dióxido de titanio), y también al añadir un componente que forma radicales libres bajo condiciones térmicas, por ejemplo un compuesto azoico tal como 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), un triazeno, un sulfuro diazoico, un pentazadieno o un peroxicompuento, tal como un hidroperóxido o peroxicarbonato, por ejemplo hidroperóxido de t-butilo, según se describe en la Pat. de EE. UU. Nº 4.753.817.

Las nuevas composiciones también pueden incluir un colorante fotorreducible, por ejemplo colorantes de xanteno, benzoxanteno, benzotioxanteno, triazina, pironina, porfirina o acridina, y/o un compuesto de trihalometilo que puede escindirarse mediante radiación. Composiciones similares se describen, por ejemplo, en la Pat. de EE. UU. Nº 5.229.253.

Otros aditivos convencionales son - dependiendo de la aplicación pretendida - blanqueadores fluorescentes, cargas, pigmentos, colorantes, agentes humectantes o adyuvantes de la nivelación. Los revestimientos gruesos y pigmentados también pueden contener microcuentas de vidrio o fibras de vidrio en polvo, según se describe en la Pat. de EE. UU. Nº 5.013.768, por ejemplo.

Los compuestos polimerizables etilénicamente insaturados pueden contener uno o más de un doble enlace olefínico. Pueden ser compuestos de bajo peso molecular (monómeros) o alto peso molecular (oligómeros).

5 Ejemplos típicos de monómeros que contienen un doble enlace son acrilatos o metacrilatos de alquilo o hidroxialquilo, por ejemplo acrilato de metilo, etilo, butilo, 2-etilhexilo y 2-hidroxietilo, acrilato de isobornilo, y metacrilato de metilo y etilo. Ejemplos adicionales de estos monómeros son acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, (met)acrilamidas sustituidas en N, ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, éteres vinílicos tales como isobutil-vinil-éter, estireno, alquilestirenos, haloestirenos, N-vinilpirrolidona, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

10 Ejemplos de monómeros que contienen más de un doble enlace son diacrilato de etilenglicol, diacrilato de propilenglicol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de hexametilenglicol, diacrilato de bisfenol A, 4,4'-bis(2-acriloiloxietoxi)difenilpropano, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato y tetraacrilato de pentaeritritol, éter divinílico de pentaeritritol, acrilato de vinilo, divinilbenceno, succinato de divinilo, ftalato de dialilo, fosfato de trialilo, isocianurato de trialilo o isocianurato de tris(2-acriloiletilo). Ejemplos
15 de compuestos poliinsaturados de alto peso molecular (oligómeros) son resinas epoxídicas acrilatadas, poliéteres acrilatados, poliuretanos acrilatados y poliésteres acrilatados. Ejemplos adicionales de oligómeros insaturados son resinas de poliéster insaturadas, que se preparan habitualmente a partir de ácido maleico, ácido ftálico y uno o más dioles y que tienen pesos moleculares de más de aproximadamente 500. Los oligómeros insaturados de este tipo también se
20 conocen como prepolímeros.

Ejemplos típicos de compuestos insaturados son ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y polioles o poliepóxidos, y polímeros que contienen grupos etilénicamente insaturados en la cadena o en grupos laterales, incluyendo poliésteres, poliamidas y poliuretanos insaturados y copolímeros de los mismos, polibutadieno y copolímeros de butadieno, poliisopreno y copolímeros de
25 isopreno, polímeros y copolímeros que contienen grupos (met)acrílicos en cadenas laterales, así como mezclas de uno o más de tales polímeros.

Ejemplos ilustrativos de ácidos carboxílicos insaturados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido cinámico, ácidos grasos insaturados tales como ácido linolénico o ácido oleico.

30 Polioles adecuados son polioles aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos. Polioles aromáticos son típicamente hidroquinona, 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, así como novolacas y cresoles. Los poliepóxidos incluyen los basados en los polioles citados, a modo de ejemplo en los polioles aromáticos y epiclorhidrina. Polioles adecuados adicionales son polímeros y copolímeros que contienen grupos hidroxilo en la cadena de polímero o en grupos laterales, por ejemplo poli(alcohol
35 vinílico) y copolímeros de mismo o hidroxialquilpolimetacrilatos o copolímeros de los mismos. Otros polioles adecuados son oligoésteres que tienen grupos extremos hidroxilo. Ejemplos ilustrativos de polioles alifáticos y cicloalifáticos son alquilendioles que contienen, por ejemplo, de 2 a 12 átomos de carbono, incluyendo etilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, octanodiol, dodecanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicoles que tienen pesos
40 moleculares de, a modo de ejemplo, 200 a 1500, 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-dihidroximetilciclohexano, glicerol, tris(hidroxietil)amina, trimetiloetano, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y sorbitol.

Los polioles pueden esterificarse parcialmente o completamente con uno o con diferentes ácidos carboxílicos insaturados, en cuyo caso los grupos hidroxilo libres de los ésteres parciales pueden modificarse, por ejemplo esterificarse o esterificarse con otros ácidos carboxílicos.
45

Ejemplos ilustrativos de ésteres son: Triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetiloetano, trimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetiloetano, dimetacrilato de tetrametilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de dipentaeritritol, triacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de dipentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol, hexaacrilato de dipentaeritritol, octaacrilato de tripentaeritritol, dimetacrilato de pentaeritritol, trimetacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de dipentaeritritol, tetrametacrilato de dipentaeritritol, octametacrilato de tripentaeritritol, diitaconato de pentaeritritol, trisitaconato de dipentaeritritol, pentaitaconato de dipentaeritritol, hexaitaconato de dipentaeritritol, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butanodiol, dimetacrilato de
55 1,3-butanodiol, diitaconato de 1,4-butanodiol, triacrilato de sorbitol, tetraacrilato de sorbitol, triacrilato modificado con pentaeritritol, tetrametacrilato de sorbitol, pentaacrilato de sorbitol, hexaacrilato de sorbitol, acrilatos y metacrilatos de oligoéster, di- y tri-acrilato de glicerol, diacrilato de 1,4-ciclohexano, bisacrilatos y bismetacrilatos de polietilenglicol que tienen pesos moleculares de 200 a 1500, o mezclas de los mismos. Monómeros y oligómeros polifuncionales están disponibles, por ejemplo, de
60 UCB Chemicals, Smyrna, Georgia, y Sartomer, Exton, Pennsylvania.

- Compuestos polimerizables etilénicamente insaturados adecuados también son las amidas de ácidos carboxílicos insaturados idénticos o diferentes de poliaminas aromáticas, cicloalifáticas y alifáticas que contienen, a modo de ejemplo, de 2 a 6, por ejemplo de 2 a 4, grupos amino. Ejemplares de tales poliaminas son etilendiamina, 1,2-o 1,3-propilendiamina, 1,2-, 1,3- o 1,4-butilendiamina, 1,5-pentilendiamina, 1,6-hexilendiamina, octilendiamina, dodecilendiamina, 1,4-diaminociclohexano, isofofonadiamina, fenilendiamina, bisfenilendiamina, bis-(β-aminoetil)-éter, dietilentriamina, trientilentetramina, bis(β-aminoetoxi)etano o bis(β-aminopropoxi)etano. Otras poliaminas adecuadas son polímeros y copolímeros que pueden contener grupos amino adicionales en la cadena lateral y oligoamidas que contienen grupos extremos amino.
- 10 Ejemplares de tales amidas insaturadas son: metilénbisacrilamida, 1,6-hexametilénbisacrilamida, dietilentriaminatrismetacrilamida, bis(metacrilamidopropoxi)etano, metacrilato de β-metacrilamidoetil, N-[(β-hidroxietoxi etil]acrilamida.
- Poliésteres y poliaminas insaturados adecuados se derivan típicamente de ácido maleico y dioles o diaminas. El ácido maleico puede reemplazarse parcialmente por otros ácidos dicarboxílicos tales como ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico o ácido cloromaleico. Para controlar la reactividad del poliéster y para influir en la densidad de reticulación y de ahí en las propiedades del producto, es posible usar además de los ácidos dicarboxílicos insaturados diferentes cantidades de ácidos dicarboxílicos saturados tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido succínico o ácido adípico. Los poliésteres insaturados pueden usarse junto con comonómeros etilénicamente insaturados tales como estireno. Los poliésteres y las poliamidas también pueden derivarse de ácidos dicarboxílicos y dioles o diaminas etilénicamente insaturados, especialmente de aquellos con cadenas largas que contiene típicamente de 6 a 20 átomos de carbono. Los poliuretanos son típicamente aquellos derivados de diisocianatos saturados o insaturados y dioles insaturados y saturados.
- 25 Acrilatos de poliéster o poliésteres acrilatados adecuados se obtienen al hacer reaccionar oligómeros, típicamente epóxidos, uretanos, poliésteres o poliésteres, con acrilatos tales como acrilato de hidroxietilo o acrilato de hidroxipropilo.
- Se conocen el polibutadieno y el poliisopreno y copolímeros de los mismos. Comonómeros adecuados incluyen olefinas tales como etileno, propeno, buteno, hexeno, (met)acrilatos, acrilonitrilo, estireno o cloruro de vinilo. También se conocen polímeros que contienen grupos (met)acrilato en la cadena lateral. Típicamente, pueden ser productos de reacción de resinas epoxídicas basadas en novolaca con ácido (met)acrílico, homo- o copolímeros de poli(alcohol vinílico) o sus derivados hidroxialquílicos que se esterifican con ácido (met)acrílico u homo- y copolímeros de (met)acrilatos que se esterifican con (met)acrilatos de hidroxialquilo.
- 35 Los monómeros son, a modo de ejemplo, acrilatos o metacrilatos de alquilo o hidroxialquilo, estireno, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de propilenglicol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de hexametilenglicol o diacrilato de bisfenol A, 4,4'-bis(2-acriloiloxietoxi)difenilpropano, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato o tetraacrilato de pentaeritritol, a modo de ejemplo, acrilatos, estireno, hexametilenglicol o diacrilato de bisfenol A, 4,4'-bis(2-acriloiloxietoxi)difenilpropano o triacrilato de trimetilolpropano.
- 40 Los compuestos poliinsaturados oligómeros son, a modo de ejemplo, poliésteracrilatos o resinas de poliéster insaturado que se preparan a partir de ácido málico, ácido fumárico, ácido ftálico uno o más de un diol, y que tienen típicamente pesos moleculares de aproximadamente 500 a 3000.
- Los ácidos carboxílicos insaturados son, por ejemplo, ácido acrílico y ácido metacrílico.
- 45 Los compuestos fotopolimerizables se usan por sí mismos o en cualesquiera mezclas deseadas. Es adecuado usar mezclas de poli(met)acrilatos.
- También pueden añadirse aglutinantes a los compuestos fotopolimerizables insaturados. La adición de aglutinantes es particularmente útil si los compuestos fotopolimerizables son sustancias líquidas o viscosas. La cantidad de aglutinante puede ser de 5-95, por ejemplo 10-90, a modo de ejemplo 40-90, por ciento en peso, basado en toda la composición. La elección del aglutinante dependerá del campo de uso y por lo tanto de las propiedades deseadas, tales como la capacidad de las composiciones para desarrollarse en sistemas disolventes acuosos y orgánicos, la adhesión a sustratos y la sensibilidad al oxígeno.
- 50 Aglutinantes adecuados son típicamente polímeros que tienen un peso molecular de aproximadamente 5.000 a 2.000.000, a modo de ejemplo de 10.000 a 1.000.000. Ejemplos ilustrativos son: Homo- y copolímeros de acrilatos y metacrilatos, incluyendo copolímeros de metacrilato de metilo/acrilato de etilo/ácido metacrílico, poli(metacrilatos de alquilo), poli(acrilatos de alquilo); ésteres y éteres de celulosa tales como acetato de celulosa, acetobutirato de celulosa, metilcelulosa, etilcelulosa; polivinilbutiral, polivinilformal, caucho ciclado, poliéteres tales como poli(óxido de etileno),

- 5 poli(óxido de propileno), politetrahidrofurano; poliestireno, policarbonato, poliuretano, poliolefinas cloradas, poli(cloruro de vinilo), copolímeros de cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno, copolímeros de cloruro de vinilideno con acrilonitrilo, metacrilato de metilo y acetato de vinilo, poli(acetato de vinilo), copoli(etileno/acetato de vinilo), polímeros tales como policaprolactama y poli(hexametilenadipamida), poliésteres tales como poli(tereftalato de etilenglicol) y poli(succinato de hexametilenglicol).
- 10 Los compuestos insaturados también pueden usarse mezclados con componentes pelculígenos no fotopolimerizables. Estos componentes pueden ser polímeros físicamente secantes o soluciones de los mismos en disolventes orgánicos, por ejemplo nitrocelulosa o acetobutirato de celulosa. Los monómeros insaturados fotopolimerizables pueden ser un componente de una combinación curable por radicales libres-iónicamente, tal como una combinación curable por radicales libres-catiómicamente. También son de importancia sistemas que se someten a ciclos de curado tanto térmicos como fotoinducidos, tales como los que se usan en revestimientos en polvo, estratificados, ciertos adhesivos y revestimientos de conformación.
- 15 Son adecuadas mezclas de un prepolímero con monómeros poliinsaturados que, adicionalmente, contienen un monómero insaturado adicional. El prepolímero en este caso determina principalmente las propiedades de la película y, variándolo, el experto puede influir en las propiedades de la película curada. El monómero poliinsaturado actúa como agente de reticulación que hace a la película insoluble. El monómero monoinsaturado actúa como diluyente reactivo con cuya ayuda la viscosidad se disminuye sin tener que usar un disolvente. Por otra parte, propiedades de la composición curada tales como la velocidad de curado, la densidad de reticulación y las propiedades superficiales dependen de la elección del monómero.
- 20 Las resinas de poliéster insaturado se usan habitualmente en sistemas de dos componentes, junto con un monómero monoinsaturado, por ejemplo con estireno.
- 25 Sistemas monómeros ricos en electrones/pobres en electrones se emplean a menudo en revestimientos pigmentados gruesos. Por ejemplo, se emplean sistemas de éter vinílico/poliéster insaturado en revestimientos en polvo y sistemas de estireno/poliéster insaturado en manos de gel.
- Un procedimiento adecuado es aquel en el que los compuestos polimerizables etilénicamente insaturados son una mezcla de al menos un compuesto oligómero y al menos un monómero.
- 30 Un procedimiento interesante es aquel en el que los compuestos polimerizables etilénicamente insaturados son una mezcla de 1) poliésteres insaturados, especialmente los que se preparan a partir de ácido maleico, ácido fumárico y/o ácido ftálico y uno o más de un diol, y que tienen pesos moleculares de 500 a 3.000, y 2) acrilatos, metacrilatos o estireno o combinaciones de los mismos.
- 35 Un procedimiento importante es además aquel en el que los compuestos polimerizables etilénicamente insaturados son una mezcla de 1) poliésteres insaturados y 2) acrilatos o metacrilatos o combinaciones de los mismos.
- Otro procedimiento interesante es aquel en el que los compuestos polimerizables etilénicamente insaturados son una mezcla de 1) poliesteracrilatos insaturados y 2) acrilatos o metacrilatos o combinaciones de los mismos.
- 40 El revestimiento de los sustratos puede llevarse a cabo al aplicar al sustrato una composición líquida, una solución o una suspensión. La elección de los disolventes y la concentración dependen principalmente del tipo de composición y de la técnica de revestimiento. El disolvente debe ser inerte, es decir, no debe sufrir una reacción química con los componentes y debe ser capaz de ser retirado de nuevo, después del revestimiento, en el transcurso del secado. Ejemplos de disolventes adecuados son cetonas, éteres y ésteres, tales como metil-etil-cetona, isobutil-metil-cetona, ciclopentanona, ciclohexanona, N-metilpirrolidona, dioxano, tetrahidrofurano, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 1-metoxi-2-propanol, 1,2-dimetoxietano, acetato de etilo, acetato de n-butilo y 3-etoxipropionato de etilo. La solución se aplica uniformemente a un sustrato por medio de técnicas de revestimiento conocidas, por ejemplo mediante revestimiento rotatorio, revestimiento por inmersión, revestimiento con cuchilla, revestimiento con cortina, aplicación con brocha, pulverización, especialmente mediante pulverización electrostática, y revestimiento con rodillos inversos. También es posible aplicar la capa fotosensible a un soporte flexible temporal y a continuación revestir el sustrato final, por ejemplo una placa de circuito interno chapada con cobre, al transferir la capa a través de estratificación.
- 50 La invención se describe adicionalmente en los siguientes Ejemplos. A no ser que se indique otra cosa, las partes y porcentajes son en peso, basado en el peso de toda la formulación.

Ejemplos**Ejemplo 1 - mano de gel:**

5 Una formulación para manos de gel consiste en un oligómero de poliéster insaturado con un diluyente de estireno añadido para controlar la viscosidad. El estireno está presente en 35 % en peso, basado en el peso de toda la formulación. Los otros componentes son rutilo TiO₂, 15% en peso, y, como fotoiniciador, bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina, 2% en peso. La mezcla se extiende sobre el sustrato de vidrio y se cura hasta un estado sólido vítreo. La fuente de led tiene una salida estrecha entre 380 y 400 nm, potencia de onda continua de 250 mW/cm². La distancia de la lámpara es aproximadamente 12 mm por encima de la muestra. El grosor de la película es aproximadamente 0,51 mm [20 milésimas de pulgada].

10 **Ejemplo 2 - material compuesto:**

Se prepara una formulación de material compuesto cargada, 2 hojas = 1,4 mm [55 milésimas de pulgada] de grosor, 8 hojas = 7 mm [274 milésimas de pulgada] de grosor, saturada con resina de poliéster insaturado (UPES), que contiene bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina como fotoiniciador en 1% en peso, basado en el peso de toda la formulación.

15 Se consiguen un curado superficial y un curado profundo excelentes con una fuente de luz de led centrada a 390 nm a 240 mW/cm².

Ejemplo 3 - revestimiento grueso

20 Se preparan formulaciones de revestimiento grueso de acrilato (0,25 mm [10 milésimas de pulgada]) con epoxiacrilato difuncional y bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina como fotoiniciador en 2% en peso, basado en el peso de toda la formulación.

Se consiguen un curado superficial y un curado profundo excelentes para cada formulación con una fuente de luz de led centrada a 390 nm a 240 mW/cm².

25 El fotoiniciador de los ejemplos 1-3 se reemplaza por una mezcla de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina y óxido de 2,4,6-trimetilbenzoiletoxifenilfosfina (Nº CAS 84434-11-7) en una relación peso:peso de aproximadamente 1:9; o una mezcla de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoiletoxifenilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona en una relación en peso de aproximadamente 3,5:1,0:15,5; o una mezcla de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina y de 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona en una relación en peso de aproximadamente 1:4, con excelentes resultados.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para curar compuestos polimerizables etilénicamente insaturados para producir revestimientos, manos de gel, materiales compuestos o adhesivos que tienen secciones gruesas más gruesas de aproximadamente 0.25 mm, en el que

los compuestos polimerizables etilénicamente insaturados son

5 (a) una mezcla de

(i) poliésteres insaturados y

(ii) acrilatos, metacrilatos, estireno o mezclas de los mismos,

o

(b) una mezcla de

10 (i) poliesteracrilatos insaturados y

(ii) acrilatos, metacrilatos o combinaciones de los mismos,

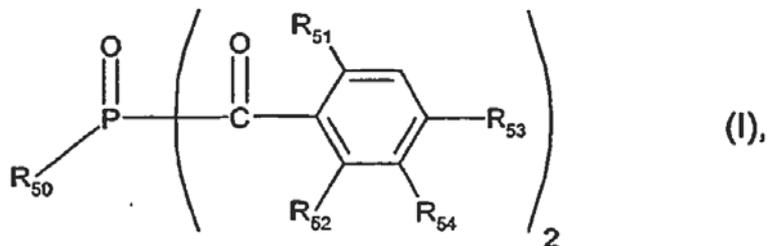
en donde, además,

el procedimiento comprende añadir a dichos compuesto al menos un fotoiniciador de óxido de acilfosfina e irradiar la mezcla así obtenida con radiación procedente de una fuente de diodos fotoemisores.

15

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el fotoiniciador de óxido de acilfosfina es un fotoiniciador de óxido de bisacilfosfina u óxido de monoacilfosfina.

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el fotoiniciador de óxido de acilfosfina es un fotoiniciador de óxido de bisacilfosfina de la fórmula I



20

en la que

R_{50} es alquilo C_1-C_{12} , ciclohexilo o fenilo que no está sustituido o está sustituido con de 1 a 4 halógeno o alquilo C_1-C_8 ;

R_{51} y R_{52} son cada uno independientemente entre sí alquilo C_1-C_8 o alcoxi C_1-C_8 ;

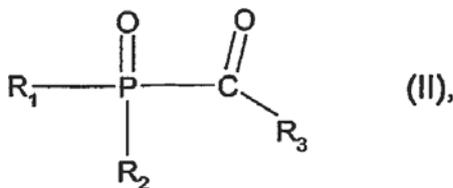
25 R_{53} es hidrógeno o alquilo C_1-C_8 ; y

R_{54} es hidrógeno o metilo.

4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que en el fotoiniciador de la fórmula I R_{50} es alquilo C_2-C_{10} , ciclohexilo o fenilo que no está sustituido o está sustituido con de 1 a 4 alquilo C_1-C_4 , Cl o Br.

30 5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el óxido de bisacilfosfina es óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina (N° CAS 162881-26-7) u óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-(2,4-bis-pentiloxifenil)fosfina.

6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el fotoiniciador de óxido de acilfosfina es al menos un fotoiniciador de óxido de monoacilfosfina fotoiniciador de la fórmula II



en la que

R₁ y **R₂** son independientemente entre sí alquilo C₁-C₁₂, bencilo, fenilo que no está sustituido o está sustituido de una a cuatro veces con halógeno, alquilo C₁-C₈ y/o alcoxi C₁-C₈, o son ciclohexilo o un grupo -COR₃, o

R₁ es -OR₄;

R₃ es fenilo que no está sustituido o está sustituido de una a cuatro veces con alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, alquil(C₁-C₈)-tio y/o halógeno; y

R₄ es alquilo C₁-C₈, fenilo o bencilo.

7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que en el fotoiniciador de la fórmula II **R₁** es -OR₄.

8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el óxido de monoacilfosfina es óxido de 2,4,6-trimetilbenzoiletoxifenilfosfina (Nº CAS 84434-11-7) u óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (Nº CAS 127090-72-6).

9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el fotoiniciador de acilfosfina se selecciona del grupo que consiste en

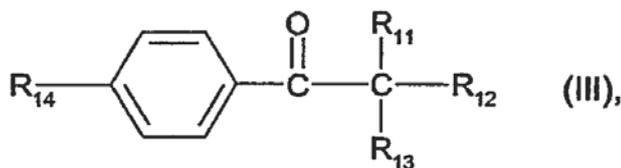
(i) una mezcla de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina y óxido de 2,4,6-trimetilbenzoiletoxifenilfosfina en relaciones peso:peso entre aproximadamente 1:11 y aproximadamente 1:7,

(ii) una mezcla de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoiletoxifenilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona en una relación peso:peso:peso entre aproximadamente 2:1:14 y aproximadamente 5:2:17 y

(iii) una mezcla de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona en relaciones peso:peso entre aproximadamente 1:3 y aproximadamente 1:5.

10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende añadir al menos un fotoiniciador de α-hidroxicetona además del fotoiniciador de óxido de acilfosfina.

11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el fotoiniciador de α-hidroxicetona es de la fórmula III



donde

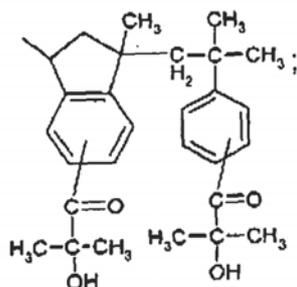
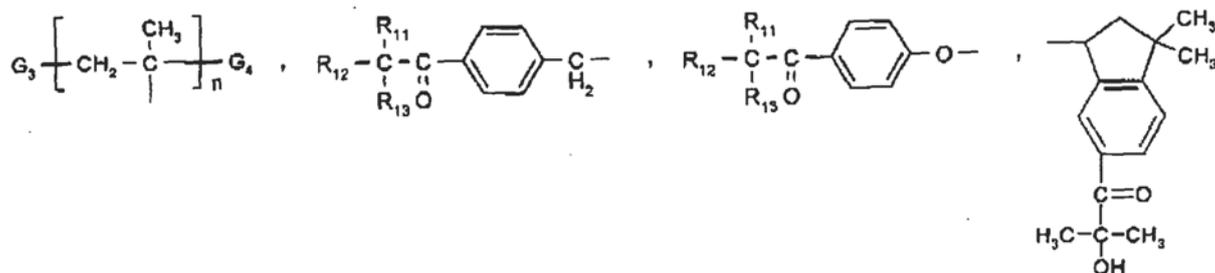
R₁₁ y **R₁₂** son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C₁-C₆, fenilo, alcoxi C₁-C₆, OSiR₁₆(R₁₇)₂ o -O(CH₂CH₂O)_q-alquilo(C₁-C₆), o

R₁₁ y **R₁₂**, junto con el átomo de carbono al que están ligados, forman un anillo de ciclohexilo;

q es un número de 1 a 20;

R₁₃ es OH, alcoxi C₁-C₁₆ o -O(CH₂CH₂O)_q-alquilo(C₁-C₆);

R₁₄ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, hidroxialquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₈, -OCH₂CH₂-OR₁₅, -CH=CH₂, -C(CH₃)=CH₂ o es



n es un número de 2 a 10;

R_{15} es hidrógeno, $-\text{COCH}=\text{CH}_2$ o $-\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$;

5 R_{16} y R_{17} son independientemente entre sí alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ o fenilo; y

G_3 y G_4 son independientemente entre sí grupos extremos de estructura polímera.

12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el fotoiniciador de α -hidroxicetona se selecciona del grupo que consiste en

α -hidroxiciclohexil-fenil-cetona,

10 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona,

2-hidroxi-2-metil-1-(4-isopropilfenil)propanona,

2-hidroxi-2-metil-1-(4-dodecilfenil)propanona,

2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil}-2-metil-propan-1-ona, y

2-hidroxi-2-metil-1-[(2-hidroxi)fenil]propanona.

15 13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, para producir revestimientos, manos de gel blancas y capas adhesivas, basados en acrilato, con un grosor mayor de aproximadamente 0,25 mm [10 milésimas de pulgada], en particular con un grosor de más de aproximadamente 0,25 mm [10 milésimas de pulgada] a aproximadamente 0,75 mm [30 milésimas de pulgada].

20 14. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, para producir materiales compuestos con un grosor de más de aproximadamente 0,64 mm [25 milésimas de pulgada], en particular con un grosor de más de aproximadamente 0,64 mm [25 milésimas de pulgada] a aproximadamente 7,6 mm [300 milésimas de pulgada].

15. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la salida de la fuente de diodos fotoemisores está centrada a aproximadamente 390 nm más o menos aproximadamente 30 nm.