



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 625**

51 Int. Cl.:
C08F 2/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08164151 .6**

96 Fecha de presentación : **11.09.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2053065**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.04.2009**

54

Título: **Composiciones fotopolimerizables que contienen un colorante de oxonol.**

30

Prioridad: **26.10.2007 US 925010**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.05.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.05.2011

73

Titular/es: **DYMAX CORPORATION**
318 Industrial Lane
Torrington, Connecticut 06790, US

72

Inventor/es: **Platzer, Stephan J. W. y**
Vaughn, Patrick S.

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 358 625 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

Composiciones fotopolimerizables que contienen un colorante de oxonol.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION**Campo de la Invención**

5 La invención se refiere a composiciones fotopolimerizables que contienen un colorante de oxonol. Más particularmente, la invención pertenece a composiciones fotopolimerizables que comprenden un colorante de oxonol en una mezcla de un componente fotopolimerizable y un iniciador de la fotopolimerización. Tales composiciones encuentran uso como adhesivos, y revestimientos. Las composiciones curan por exposición a radiación ultravioleta y/o visible, y fotoblanquean para reducir el color visible en comparación con la composición antes de ser curada. El fotoblanqueamiento o desaparición del color visible del colorante de oxonol actúa como un indicador de un curado sustancialmente completo de la composición fotopolimerizable.

Descripción de la Técnica Relacionada

15 Se sabe en la técnica cómo producir composiciones adhesivas y de revestimiento sensibles a la luz que se adhieren a superficies críticas. Por ejemplo, en el campo de dispositivos médicos, es importante inspeccionar las interfaces de los catéteres para asegurarse de que las superficies adyacentes están realmente unidas. En la técnica se sabe cómo incorporar compuestos en composiciones de revestimiento para proporcionar un método para inspección. La técnica anterior describe la incorporación de agentes en revestimientos curables por UV como un medio para identificar la presencia de una película curada y para asegurarse de que están apropiadamente cubiertas con los revestimientos. Por ejemplo, la patente U.S. 6.080.450 describe un agente fluorescente que emite en el visible para proporcionar un método para la inspección de un depósito curado por UV. Los colorantes de oxonol son bien conocidos en la técnica. La patente U.S. 7.112.616 describe colorantes de oxonol más colorantes de metina, cianina, y merocianina para una composición polimerizable que absorbe dos fotones que se expone en una banda de absorción no lineal del colorante. No se mencionan colorantes de oxonol que tienen un anillo de piridin-2,6-diona ni un anillo de 5-oxo-2-isoxazolina. Los colorantes de oxonol preferidos de esta patente tienen un anillo de ácido barbitúrico, el cual se ha encontrado que es demasiado rápido, de forma que el color cambia antes del curado en lugar de en el momento del curado o poco después de él.

25 La composición curable por radiación está compuesta de un componente polimerizable por radicales libres, un iniciador de la fotopolimerización mediante radicales libres, y un colorante de oxonol. Ahora se ha encontrado que antes de la exposición a la luz, la composición curable por radiación tiene un color visible. Tras la exposición, el color se reduce sustancialmente o desaparece, e indica que la composición se ha curado. El color del colorante según se mide después de la exposición para el curado completo de la composición curable por radiación es menor que 20% del color original según se mide antes de la exposición. La desaparición del color se produce a una exposición después del curado completo y antes dobla aquella para el curado completo. El color del colorante es estable en la mezcla fotopolimerizable y bajo radiación no actínica. Por ejemplo, si la mezcla fotopolimerizable es sensible a la luz UV y no a la luz visible, entonces el color del colorante cambia bajo la luz UV y es estable bajo la luz visible.

30 De este modo, cuando la composición se aplica a una superficie como un revestimiento, o entre dos superficies como un adhesivo, el color sigue siendo visible. Después de ser expuesta a la radiación UV, la estructura de resonancia del color se destruye, y el colorante ya no resuena, disminuyendo de ese modo su atributo de color visible. El color del adhesivo o revestimiento se reduce sustancialmente, e indica un curado sustancialmente completo de la composición curable por radiación.

SUMARIO DE LA INVENCION

45 La invención proporciona una composición curable por radiación que comprende una mezcla homogénea de un componente orgánico polimerizable por radicales libres, un iniciador de la fotopolimerización mediante radicales libres, y un colorante de oxonol de piridin-2,6-diona.

50 La invención también proporciona un método para preparar una composición curable por radiación, que comprende formar una mezcla homogénea de un componente polimerizable o radicales libres orgánico, un iniciador de la fotopolimerización por radicales libres, y un colorante de oxonol, en el que el iniciador de la fotopolimerización por radicales libres está presente en una cantidad suficiente para iniciar la polimerización de dicho componente polimerizable por radicales libres al exponerlo a radiación actínica suficiente.

La invención proporciona además un método para adherir una primera superficie a una segunda superficie, el cual comprende:

55 a) aplicar a una primera superficie una composición curable por radiación que comprende una mezcla homogénea de un componente orgánico polimerizable por radicales libres, un iniciador de la fotopolimerización por radicales libres, y un colorante de oxonol, en el que el iniciador de la fotopolimerización

por radicales libres está presente en una cantidad suficiente para iniciar la polimerización de dicho componente polimerizable por radicales libres al exponerlo a suficiente radiación actínica;

b) poner en contacto una segunda superficie con la composición curable por radiación; y

5 c) exponer la composición curable por radiación a suficiente radiación actínica para iniciar la polimerización de dicho componente polimerizable a la vez que se mantiene el contacto de la composición curable por radiación con la primera superficie y la segunda superficie.

La invención proporciona todavía además un método para curar una composición curable por radiación, el cual comprende:

10 a) aplicar a una primera superficie una composición curable por radiación que comprende una mezcla homogénea de un componente orgánico polimerizable por radicales libres, un iniciador de la fotopolimerización por radicales libres, y un colorante de oxonol, en el que el iniciador de la fotopolimerización por radicales libres está presente en una cantidad suficiente para iniciar la polimerización de dicho componente polimerizable por radicales libres al exponerlo a suficiente radiación actínica; y

15 b) exponer la composición curable por radiación a suficiente radiación actínica para iniciar la polimerización por radicales libres de dicho componente polimerizable por radicales libres.

La invención también proporciona un método para adherir un revestimiento a una superficie, el cual comprende:

20 a) aplicar a una superficie una composición curable por radiación que comprende una mezcla homogénea de un componente orgánico polimerizable por radicales libres, un iniciador de la fotopolimerización por radicales libres, y un colorante de oxonol, en el que el iniciador de la fotopolimerización por radicales libres está presente en una cantidad suficiente para iniciar la polimerización de dicho componente polimerizable por radicales libres al exponerlo a suficiente radiación actínica; y

b) exponer la composición de revestimiento curable por radiación a suficiente radiación actínica para iniciar la polimerización por radicales libres de dicho componente polimerizable por radicales libres.

25 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La invención proporciona una composición curable por radiación que comprende una mezcla homogénea de un componente orgánico polimerizable por radicales libres, un iniciador de la fotopolimerización por radicales libres, y un colorante de oxonol.

30 Antes de la exposición a la luz, la composición curable por radiación tiene un color visible. Después de la exposición el color desaparece e indica que la composición se ha curado completamente. El color del colorante según se mide tras la exposición para el curado completo de la composición curable por radiación es menor que 20% del color original según se mide antes de la exposición, preferiblemente menor que 10%, más preferiblemente menor que 5%. La desaparición del color debería ocurrir a una exposición después del curado completo y antes dobla aquella para el curado completo. El color se puede medir como la absorbancia del colorante en la región visible (400-700 nm) al pico de absorbancia máximo del colorante. El curado completo se puede determinar midiendo la dureza del material con un durómetro. Preferiblemente, la dureza en el curado completo es al menos 90% de la dureza máxima de la mezcla fotopolimerizable. El curado completo también se puede determinar midiendo la cantidad de grupos acrilato sin reaccionar. Esto se puede realizar midiendo el pico de FTIR insaturado a 810 cm^{-1} . El color del colorante debería ser estable en la mezcla fotopolimerizable. También debería ser estable bajo radiación no actínica. Por ejemplo, si la mezcla fotopolimerizable es sensible a la luz UV y no a la luz visible, entonces el color del colorante debería cambiar bajo la luz UV y ser estable bajo la luz visible.

45 Se prefiere que la composición curable por radiación no contenga ningún iniciador de la fotopolimerización con grupos onio, tales como yodonio, sulfonio, y diazonio, como se prefiere en la patente U.S. 7.112.616. Además, se prefiere que la composición curable por radiación no contenga iniciadores fotopolimerizables bisimidazólicos o trihalometil triazínicos, compuestos los cuales pueden provocar que el colorante se decolore con el almacenamiento bajo luz blanca sin que cure la composición.

50 En general, los colorantes de oxonol tienen un grupo carbonilo y un grupo carbinol. Los dos grupos pueden ser parte de un anillo o de anillos separados en una molécula. Los colorantes de oxonol preferidos se pueden representar como $Z_1 = (\text{CH}-\text{CH}=\text{C})_n\text{CH}-Z_2$. Z_1 contiene el grupo carbonilo, y Z_2 contiene el grupo carbinol, en el que n representa un número entero 0, 1, 2, ó 3. Z_1 y Z_2 pueden representar cada uno un grupo atómico que forma un anillo de 5 ó 6 miembros. Los anillos son preferiblemente heterocíclicos. Uno o ambos anillos se pueden condensar con otro anillo. Los ejemplos de anillos para Z_1 incluyen 2-pirazolon-5-ona; pirazolidin-3,5-diona; imidazolin-5-ona; isoxazolin-5-ona; hidantoína; tiohidantoína; 2-oxazolin-5-ona; rodanina; indolin-3-ona; 1,3-dioxan-4,6-diona; indan-1,3-diona; tiofen-3-ona; 1,3-dioxan-4,6-diona; ácido barbitúrico; y ácido 2-tiobarbitúrico. El anillo preferido para Z_1 es piridin-2,6-diona. Los ejemplos de anillos para Z_2 son similares a aquellos para Z_1 , con el

cambio de al menos uno de los grupos carbonilo por un grupo carbinol. Por ejemplo, piridin-2,6-diona se convierte en 2-hidroxipiridin-6-ona.

El grupo hidroxilo en el grupo carbinol se puede sustituir por una sal de óxido. Los ejemplos del contraión, a saber, el catión, incluyen sodio; potasio; trietilazanio; tetrametilamonio; tri-(2-hidroxi)etilazanio; [4-metilfenil-(2-metilpropil)fenil]yodonio; 1,1'-difenil-4,4'-bipiridinio; 1,1'-diheptil-4,4'-bipiridinio; 1,1'-dietil-4,4'-bipiridinio; 1,1'-dibencil-4,4'-bipiridinio; 2-bromo-1-etil-piridinio; poli(4-vinilpiridinio); y 4-metilmorfolinio. El contraión se selecciona preferiblemente para hacer al colorante de oxonol fácilmente soluble en la mezcla fotopolimerizable. Si el contraión tiene un grupo hidroxilo, se puede hacer reaccionar con un grupo isocianato de un monómero, oligómero o polímero.

Los colorantes de oxonólicos de piridin-2,6-diona incluyen de forma no exclusiva, solos o en combinación:

- 10 (a) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-etil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-etil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; trietilazanio;
- (b) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-metil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-metil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; trietilazanio;
- 15 (c) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-propil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-propil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; trietilazanio;
- (d) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-n-butil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-n-butil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; trietilazanio;
- (e) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-t-butil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-t-butil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; trietilazanio;
- 20 (f) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-fenil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-fenil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; trietilazanio;
- (g) 5-ciano-3-[(3-(5-ciano-1-etil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)penta-1,3-dienil)-1-etil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; trietilazanio;
- (h) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-etil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)metenil]-1-etil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; trietilazanio;
- 25 (i) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-etil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-etil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; sodio;
- (j) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-metil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-metil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; sodio;
- 30 (k) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-etil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-etil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; tetrametilamonio;
- (l) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-etil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-etil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; 1,1'-difenil-4,4'-bipiridinio;
- 35 (m) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-etil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-etil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; [4-metilfenil-(2-metilpropil)-fenil]yodonio;
- (n) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-etil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-etil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; tri-(2-hidroxi)etilazanio;
- (o) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-etil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-etil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; 1,1'-diheptil-4,4'-bipiridinio;
- 40 (p) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-etil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-etil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; 4-metilmorfolinio;
- (q) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-etil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-etil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; 2-bromo-1-etil-piridinio;
- 45 (r) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-etil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-etil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; 1,1'-dietil-4,4'-bipiridinio;
- (s) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-etil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-etil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; 1,1'-dibencil-4,4'-bipiridinio; o
- (t) 1-butil-5-(3-(1-butil-5-ciano-1,6-dihidro-2-hidroxi-4-metil-6-oxo-3-piridil)aliliden)-1,2,5,6-tetrahidro-4-metil-

2,6-dioxonicotinonitrilo (CAS 30132-47-9).

Los colorantes oxonólicos de 5-oxo-2-isoxazolina útiles incluyen de forma no exclusiva, solos o en combinación:

- 5 (u) 4-[5-(5-oxo-3-fenil-2H-1,2-oxazol-4-il)penta-2,4-dieniliden]-3-fenil-1,2-oxazol-5-ona (CAS 61389-30-8; 610 nm máx)
- (v) 4-[5-(5-oxo-3-propil-2H-1,2-oxazol-4-il)penta-2,4-dieniliden]-3-propil-1,2-oxazol-5-ona (CAS 64724-75-0)

Los colorantes oxonólicos de 2-pirazolin-5-ona útiles incluyen de forma no exclusiva, solos o en combinación:

- 10 (w) 2,4-dihidro-4-[3-(5-hidroxi-3-metil-1-1H-pirazol-4-il)-2-propeniliden]-5-metil-2-fenil-3H-pirazol-3-ona (CAS 27981-68-6)
- (z) ácido 4-[4-[5-hidroxi-3-metil-1-(4-sulfofenil)-1H-pirazol-4-il]metilen]-3-metil-5-oxo-1H-pirazol-1-il]-bencenosulfónico
- (y) ácido 4-[(3-etoxicarboxi-5-hidroxi-1-fenil-1H-pirazol-4-il)metilen]-4,5-dihidro-5-oxo-1-fenil-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico (CAS 116735-94-5)
- 15 (z) ácido 4-[3-(3-etoxicarboxi-5-hidroxi-1-fenil-1H-pirazol-4-il)-2-propeniliden]-4,5-dihidro-5-oxo-1-fenil-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico
- (zz) ácido 4-[3-(3-carboxi-5-hidroxi-1-fenil-1H-pirazol-4-il)-2-propeniliden]-4,5-dihidro-5-oxo-1-fenil-1H-pirazol-3-carboxílico (CAS 29212-95-1)

20 Los colorantes oxonólicos de ácido barbitúrico útiles incluyen de forma no exclusiva, solos o en combinación:

- (A) 1,3-dibutil-5-[5-(1,3-dibutil-4-hidroxi-2,6-dioxopirimidin-5-il)penta-2,4-dieniliden]-1,3-diazinan-2,4,6-tri-ona (CAS 63560-89-4; 615 nm máx)
- (B) 1,3-dimetil-5-[5-(1,3-dimetil-4-hidroxi-2,6-dioxopirimidin-5-il)penta-2,4-dieniliden]-1,3-diazinan-2,4,6-tri-ona (CAS 78902-42-8)

25 El colorante de oxonol está presente habitualmente en la composición curable por radiación en una cantidad desde 0,0002% en peso hasta 2% en peso, más habitualmente desde 0,001% en peso hasta 0,5% en peso, y todavía más habitualmente desde 0,002% en peso hasta 0,2% en peso, basado en el peso de la composición curable por radiación.

30 El componente orgánico polimerizable por radicales libres puede ser un monómero, oligómero o polímero que tiene al menos un y preferiblemente dos enlaces dobles olefínicamente insaturados. Son bien conocidos en la técnica. Los componentes polimerizables por radicales libres útiles incluyen acrilatos y metacrilatos. Adecuados para uso como componentes polimerizables son los oligómeros de acrilato de uretano o metacrilato de uretano basados en poliéteres o poliésteres, que se hacen reaccionar con diisocianatos aromáticos, alifáticos, o cicloalifáticos y tapados en su extremo con hidroxiacrilatos. Los ejemplos de oligómeros incluyen de forma no exclusiva oligómeros de acrilato de uretano difuncionales tales como un poliéster de ácido hexanodioico y dietilenglicol, terminado con diisocianato de isoforona, tapado con acrilato de 2-hidroxi-etilo (CAS 72121-94-9); un polipropilenglicol terminado con tolueno-2,6-diisocianato, tapado con acrilato de 2-hidroxi-etilo (CAS 37302-70-8); un poliéster de ácido hexanodioico y dietilenglicol, terminado con 4,4'-metilénbis(isocianato de ciclohexilo), tapado con acrilato de 2-hidroxi-etilo (CAS 69011-33-2); un poliéster de ácido hexanodioico, 1,2-etanodiol, y 1,2-propanodiol, terminado con tolueno-2,4-diisocianato, tapado con acrilato de 2-hidroxi-etilo (CAS 69011-31-0); un poliéster de ácido hexanodioico, 1,2-etanodiol, y 1,2-propanodiol, terminado con 4,4'-metilénbis(isocianato de ciclohexilo), tapado con acrilato de 2-hidroxi-etilo (CAS 69011-32-1); un poliéster de ácido hexanodioico, dietilenglicol, terminado con diisocianato de isoforona, tapado con acrilato de 2-hidroxi-etilo (CAS 72121-94-9); un politetrametilenglicoléter terminado con 4,4'-metilénbis(isocianato de ciclohexilo), tapado con acrilato de 2-hidroxi-etilo; y un polibutadieno hidroxiterminado terminado con diisocianato de isoforona, tapado con acrilato de 2-hidroxi-etilo. También son útiles los oligómeros de acrilato de uretano monofuncionales, tales como un polipropileno terminado con 4,4'-metilénbis(isocianato de ciclohexilo), tapado con acrilato de 2-hidroxi-etilo y 1-dodanosol. También incluyen oligómeros de metacrilato de uretano difuncionales tales como un politetrametilenglicoléter terminado con tolueno-2,4-diisocianato, tapado con metacrilato de 2-hidroxi-etilo; un politetrametilenglicoléter terminado con diisocianato de isoforona, tapado con metacrilato de 2-hidroxi-etilo; un politetrametilenglicoléter terminado con 4,4'-metilénbis(isocianato de ciclohexilo), tapado con metacrilato de 2-hidroxi-etilo; y un polipropilenglicol terminado con tolueno-2,4-diisocianato, tapado con metacrilato de 2-hidroxi-etilo. Preferiblemente, el componente orgánico polimerizable por radicales libres es un monómero. Especialmente útiles son los acrilatos o metacrilatos monofuncionales, tales como N,N-dimetilacrilamida (CAS 2680-03-7); acrilato de isobornilo (CAS 5888-33-5); metacrilato de isobornilo (CAS 7534-94-3); acrilato de 2-

5 hidroxietilo (CAS 818-61-1); metacrilato de 2-hidroxietilo (CAS 868-77-9); acrilato de 4-hidroxibutilo (CAS 2478-10-6); metacrilato de hidroxibutilo (CAS 29008-35-3); acrilato de hidroxipropilo (CAS 25584-83-2); metacrilato de hidroxipropilo (CAS 27813-02-1); acrilato de tetrahidrofurfurilo (CAS 2399-48-6); metacrilato de tetrahidrofurfurilo (CAS 2455-24-5); acrilato de dodecilo (CAS 2156-97-0); acrilato de fenilglicidiléter; acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo (CAS 7328-17-8); acrilato de 2-etilhexilo (CAS 103-11-7); acrilato de 2-etoxietilo (CAS 106-74-1); acrilato de 2-butoxietilo (CAS 7251-90-3); acrilato de 2-naftilo (CAS 52684-34-1); acrilato de butilo (CAS 141-32-2); acrilato de laurilo (CAS 2156-97-0); acrilato de trimetilsililo (CAS 13688-55-6); acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxipropilo (CAS 16969-10-1); acrilato de 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo (CAS 356-86-5); acrilato de glicidilo (CAS 106-91-2); metacrilato de glicidilo (CAS 106-90-1); y 1-vinil-2-pirrolidona (CAS 88-12-0). También son útiles los acrilatos y metacrilatos difuncionales, tales como diacrilato de etilenglicol (CAS 2274-11-5); diacrilato de di(etilenglicol) (CAS 4074-88-8); diacrilato de tetra(etilenglicol) (CAS 17831-71-9); diacrilato de poli(etilenglicol) (CAS 26570-48-9); dimetacrilato de etilenglicol (CAS 97-90-5); dimetacrilato de di(etilenglicol) (CAS 2358-84-1); y dimetacrilato de poli(etilenglicol) (CAS 25852-47-5). También son útiles los acrilatos y metacrilatos trifuncionales, tales como triacrilato de pentaeritritol (CAS 3524-68-3); triacrilato de trimetilolpropano (CAS 15625-89-5); propoxilato triacrilato de pentaeritritol (CAS 145611-81-0); etoxilato triacrilato de trimetilolpropano (CAS 28961-43-5); propoxilato triacrilato de trimetilolpropano (CAS 53879-54-2); trimetacrilato de trimetilolpropano (CAS 3290-92-4). También son útiles los acrilatos y metacrilatos tetrafuncionales, tales como tetraacrilato de di(trimetilolpropano) (CAS 94108-97-1); y tetraacrilato de pentaeritritol (CAS 4986-89-4). Además, se pueden usar acrilatos pentafuncionales y hexafuncionales, tales como pent-/hexa-acrilatos de dipentaeritritol (CAS 60506-81-2). El componente orgánico polimerizable por radicales libres está presente en una cantidad suficiente para polimerizarse al exponerlo a una radiación actínica suficiente. En una realización preferida, el componente orgánico polimerizable por radicales libres está presente en la composición curable por radiación global en una cantidad de 1% en peso a 99% en peso, preferiblemente de 30% en peso a 99% en peso, basado en las partes no disolventes de la composición curable por radiación global.

25 La composición curable por radiación de la invención comprende además un componente iniciador de la polimerización por radicales libres que preferiblemente genera fotolíticamente radicales libres. Los ejemplos de componentes generadores de radicales libres incluyen fotoiniciadores que en sí mismos generan fotolíticamente radicales libres mediante una fragmentación. Los iniciadores adecuados incluyen cetonas aromáticas. Sus ejemplos preferidos incluyen derivados de benzofenona, benzoína, acetoína, aciloína, dicetona, xantona, tioxantona, y cetocumarina. Los ejemplos específicos incluyen benzofenona (CAS 119-61-9); cetona de Michler (CAS 90-94-1); éter metílico de la benzoína (CAS 3524-62-7); éter etílico de la benzoína (CAS 574-09-4); 2-hidroxi-2-metilpropiofenona (CAS 7473-98-5); 1-hidroxiclohexil fenil cetona (CAS 947-19-3); 2,2-dietoxiacetofenona (CAS 6175-45-7); canfoquinona (CAS 10373-78-1); 2-etilantraquinona (CAS 84-51-5); 2-terc-butilantraquinona (CAS 84-47-9); 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona (CAS 117-80-6) 2-hidroxi-4'-(2-hidroxietoxi)-2-metilpropiofenona (CAS 106797-53-9); benzoilformiato de metilo (CAS 15206-55-0); 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (CAS 24650-42-8); 4-(dimetilamino)benzoato de 2-etilhexilo (CAS 21245-02-3); 4-(dimetilamino)benzoato de 2-etilo (CAS 10287-53-3); 2-isopropiltioxantona (CAS 5495-84-1); 4-fenilbenzofenona (CAS 2128-93-0); y 2-bencil-2-(dimetilamino)-4'-morfolinobutiropfenona (CAS 119313-12-1). Además, los fotoiniciadores adecuados incluyen óxidos de fosfina, tales como óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina (CAS 75980-60-8); y óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina (CAS 162881-26-7).

40 El componente generador de radicales libres está presente preferiblemente en una cantidad suficiente para efectuar la polimerización del compuesto polimerizable al exponerlo a suficiente radiación actínica, especialmente en la región visible y/o ultravioleta del espectro magnético. El iniciador de la polimerización puede comprender de 0,1% en peso a 50% en peso de las partes no disolventes de la composición curable por radiación, más preferiblemente de 0,1% en peso a 10% en peso. No se debería usar la adición de fotoiniciadores catiónicos de onio, tales como hexafluorofosfato de difenilyodonio (CAS 58109-40-3), puesto que pueden provocar que desaparezca el color antes de que se logre el curado completo.

45 Se pueden añadir diversos aditivos opcionales a la composición, dependiendo del uso final específico de la composición curable por radiación y de otras diversas condiciones. Los ejemplos de estos incluyen inhibidores de la polimerización térmica, plastificantes, cargas, partículas eléctricamente conductoras, partículas térmicamente conductoras, espaciadores, colorantes, promotores de la adhesión, tensioactivos, sensibilizantes, agentes fluorescentes. Los ejemplos de inhibidores de la polimerización térmica adecuados incluyen hidroquinona, éter monometílico de la hidroquinona, catecol, beta-naftol, mono-t-butilhidroquinona, pirogalol, 4-terc-butilfenol, 2,5-di-terc-butilhidroquinona o 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol. Una cantidad adecuada del inhibidor de la termopolimerización que se puede usar oscila desde 0,01% en peso hasta 5% en peso, preferiblemente 0,1% en peso a 3% en peso, basado en el peso de las partes no disolventes de la composición. Los ejemplos de plastificantes adecuados incluyen ftalato de dioctilo, ftalato de dibutilo, butilo ftalilo, glicolato de butilo, fosfato de tricresilo, plastificantes de la serie de poliésteres y parafinas cloradas. Una cantidad adecuada del plastificante puede oscilar de 0,1% en peso a 20% en peso, preferiblemente 1% en peso a 10% en peso, basado en el peso de las partes no disolventes de la composición curable por radiación.

60 La composición curable por radiación de la invención encuentra uso como una composición adhesiva o de revestimiento. Aunque la composición curable por radiación puede comprender un disolvente compatible, preferiblemente la composición está libre de disolventes, tales como disolventes orgánicos no reactivos. En una realización preferida de la composición curable por radiación, tiene un componente polimerizable que es un

oligómero de acrilato y/o metacrilato de uretano en combinación con un monómero de acrilato y/o un monómero de metacrilato; en la que el iniciador de la polimerización comprende una cetona y/o un óxido de fosfina.

La composición curable por radiación se puede preparar mezclando los componentes de la composición hasta que se forma un fluido homogéneo. En un uso, la composición curable por radiación se forma y después se expone a suficiente radiación actínica para iniciar la polimerización de dicho componente polimerizable. En otra realización, la composición curable por radiación se aplica como un revestimiento sobre una superficie, y después se expone a suficiente radiación actínica para iniciar la polimerización de dicho componente polimerizable. En otra realización, la composición curable por radiación en forma de un adhesivo se aplica a una primera superficie, y después se pone en contacto una segunda superficie con la composición curable por radiación, y después la composición adhesiva curable por radiación se expone a suficiente radiación actínica para iniciar la polimerización de dicho componente polimerizable mientras se mantiene el contacto de la composición adhesiva curable por radiación con la primera superficie y la segunda superficie. La polimerización del componente polimerizable se puede iniciar mediante exposición a visible y/o ultravioleta. En una realización, la polimerización de dicho componente polimerizable se puede iniciar mediante exposición a radiación que tiene una longitud de onda de 300 nm a 465 nm, preferiblemente 360 nm a 410 nm. En otra realización, la polimerización del componente polimerizable se puede iniciar por exposición a radiación ultravioleta, radiación visible, o sus combinaciones, por medio de un diodo que emite luz, tales como aquellos que tienen una longitud de onda de emisión de 360 nm a 465 nm, preferiblemente 380 nm a 410 nm.

La duración de tiempo para la exposición se determina fácilmente por los expertos en la técnica, y depende de la selección de los componentes particulares de la composición curable por radiación. Típicamente, la exposición oscila desde 1 segundo hasta 60 segundos, preferiblemente desde 2 segundos hasta 30 segundos, y más preferiblemente desde 2 segundos hasta 15 segundos. Las intensidades de exposición típicas oscilan desde 5 mW/cm² hasta 600 W/cm², preferiblemente desde 10 mW/cm² hasta 450 W/cm², y más preferiblemente desde 50 mW/cm² hasta 300 W/cm².

Los siguientes ejemplos no limitantes sirven para ilustrar la invención.

EJEMPLOS 1-11

Las siguientes disoluciones se prepararon y se revistieron hasta un grosor de 2 mm. Las muestras se curaron durante varios tiempos bajo la misma intensidad de exposición a UV, con un bulbo dopado de mercurio (200 mW/cm² a 365 nm). El tiempo de exposición para el curado completo (FC) se determinó midiendo la dureza del revestimiento. El tiempo para la desaparición del color (CD) se determinó midiendo la absorbancia máxima del colorante con un espectrofotómetro de UV-Vis. UR3 es un oligómero de acrilato de uretano difuncional (CAS 72121-94-9; poliéster de ácido hexanodioico y dietilenglicol, terminado con diisocianato de isoforona, tapado con acrilato de 2-hidroxi-etilo); UR5 es un oligómero de acrilato de uretano difuncional (CAS 69011-33-2; poliéster de ácido hexanodioico y dietilenglicol, terminado con 4,4'-metilénbis(isocianato de ciclohexilo), tapado con acrilato de 2-hidroxi-etilo); UR7 es un oligómero de metacrilato de uretano difuncional (politetrametilenglicoléter terminado con tolueno-2,4-diisocianato, tapado con metacrilato de 2-hidroxi-etilo); UR8 es un oligómero de metacrilato de uretano difuncional (politetrametilenglicoléter terminado con diisocianato de isoforona, tapado con metacrilato de 2-hidroxi-etilo); UR9 es un oligómero de metacrilato de uretano difuncional (politetrametilenglicoléter terminado con 4,4'-metilénbis(isocianato de ciclohexilo), tapado con metacrilato de 2-hidroxi-etilo); UR10 es un acrilato de uretano difuncional (polibutadieno hidroxiterminado terminado con diisocianato de isoforona, tapado con acrilato de 2-hidroxi-etilo); UR11 es un oligómero de acrilato de uretano monofuncional (polipropileno terminado con 4,4'-metilénbis(isocianato de ciclohexilo), tapado con acrilato de 2-hidroxi-etilo y 1-dododanol); UR12 es un oligómero de metacrilato de uretano difuncional (CAS 69011-31-0; poliéster de ácido hexanodioico, 1,2-etanodiol, y 1,2-propanodiol, terminado con tolueno-2,4-diisocianato, tapado con acrilato de 2-hidroxi-etilo); DMA es N,N-dimetilacrilamida (CAS 2680-03-7); IBOA es acrilato de isobornilo (CAS 5888-33-5); HEMA es metacrilato de 2-hidroxi-etilo (CAS 868-77-9); DDA es acrilato de dodecilo (CAS 2156-97-0); PGEA es acrilato de fenil glicidil éter; DPO es óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina (CAS 75980-60-8); PPO es óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina (CAS 162881-26-7); HMP es 2-hidroxi-5-metilpropiofenona (CAS 7473-98-5); HPK es 1-hidroxiciclohexil fenil cetona (CAS 947-19-3); MBF es benzoilformiato de metilo (CAS 15206-55-0); DP es 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (CAS 24650-42-8); TPM es metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo (CAS 2530-85-0); EGMP es metacrilato fosfato de etilenglicol (CAS 24599-21-1); RBB es Rodamina B base (CAS 509-34-2); AA es ácido acrílico (CAS 79-10-7); FS es sílice pirolizada (CAS 112945-52-5); PEG es poli(etilenglicol) (CAS 25322-68-3); TBP es peroxibenzoato de terc-butilo (CAS 614-45-9); y HA es aluminio hidratado.

ES 2 358 625 T3

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
UR3	37										
UR5								41			
UR7					47						
UR8		35		45							
UR9			40						30	20	
UR10						45					
UR11							50				
UR12											69
DMA	30	25	27	20	25			25		10	25
IBOA	30	35	30	30	25	30	4	25	27		
HEMA						20	10		10		
DDA							30				
PGEA									15		
DPO	1	1		1					1		
PPO					1					2	1
HMP	1	1		1						1	
HPK		3	3	3		3	4		1		2
MBF					3						
DP								2	1		
TPM	1							2	1		
EGMP					1	2				1	
RBB					0,02						
AA							2		4	3	
FS								5		1	3
PEG									9		
TBP									1		
HA										62	
Colorante a	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
FC (s)	18	25	22	20	25	10	20	22	22	20	30
CD (s)	25	35	25	30	30	12	25	30	30	35	40

EJEMPLOS 12-22

5 Las siguientes disoluciones se prepararon y se revistieron hasta un grosor de 2 mm. Las muestras se curaron durante diversos tiempos bajo la misma intensidad de exposición a UV que aquella para los ejemplos 1-11. Se registró como antes el tiempo de exposición para el curado completo (FC), y aquel para la desaparición del color (CD). Obsérvese que el color desapareció antes de que se lograra el curado completo con los ejemplos comparativos 20, 21 y 22, con los colorantes u, y, y A, respectivamente. UR13 es un oligómero de acrilato de

ES 2 358 625 T3

uretano difuncional (politetrametilenglicoléter terminado con 4,4'-metilenbis(isocianato de ciclohexilo), tapado con acrilato de 2-hidroxietilo); y TMA es triacrilato de trimetilopropano (CAS 15625-89-5).

	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
UR13	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
DMA	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
IBOA	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
TMA	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
HMP	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
HPK	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
AA	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Colorante a	0,002										
Colorante b		0,002									
Colorante d			0,002								
Colorante 1				0,002							
Colorante m					0,002						
Colorante o						0,002					
Colorante q							0,002				
Colorante r								0,002			
Colorante u									0,002		
Colorante y										0,002	
Colorante A											0,002
FC (s)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
CD (s)	25	30	22	25	20	25	25	25	18	18	12

EJEMPLOS 23-24

- 5 Las siguientes disoluciones se prepararon y se colocaron como una capa fina entre dos portaobjetos de vidrio. Las muestras se curaron durante diversos tiempos bajo la misma intensidad de exposición a UV que aquella para los ejemplos 1-22. El tiempo de exposición para el curado completo (FC) se determinó midiendo el tiempo al cual los portaobjetos de vidrio se pegaron juntos, fijándose. La desaparición del color (CD) se registró como antes. IBOMA es metacrilato de isobornilo (CAS 7534-94-3).

	23	24
UR5	30	
UR7		47
DMA	25	
IBOA	40	15
	23	24
IBOMA		15
HEMA	15	
DP	3	1
HPK	2	
TPM	2	
AA	1	
FS	2	2
Colorante a	0,002	0,002
FC(s)	5	5
CD (s)	8	6

EJEMPLOS 25-26

Las siguientes disoluciones se prepararon y se colocaron como gotas sobre un portaobjetos de vidrio. Las muestras se curaron durante diversos tiempos bajo la misma intensidad de exposición de 405 nm (1000 mW/cm^2) con un LED. El tiempo de exposición para el curado completo (FC) se determinó midiendo el tiempo al cual la gota ya no recogió fibras de una punta de algodón. La desaparición del color (CD) se determinó mediante inspección visible del material tras la exposición.

5

	25	26
UR5	30	
UR12		70
DMA	25	25
IBOA	39	
DP	3	
PPO	1	1
TPM	2	
HPK		2
FS		2
Colorante a	0,002	0,002
FC (s)	10	3
CD (s)	15	5

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición curable por radiación que comprende una mezcla homogénea de un componente orgánico polimerizable por radicales libres, un iniciador de la fotopolimerización por radicales libres, y un colorante oxonólico de piridin-2,6-diona.
- 5 2.- La composición de la reivindicación 1, en la que el iniciador de la fotopolimerización por radicales libres inicia la polimerización por radicales libres de dicho componente polimerizable por radicales libres al exponerlo a suficiente radiación actínica en la región visible y/o ultravioleta del espectro electromagnético.
- 3.- La composición de la reivindicación 1, en la que el componente polimerizable por radicales libres está presente en una cantidad de 30% en peso a 99% en peso de la composición curable por radiación.
- 10 4.- La composición de la reivindicación 1, en la que el colorante oxonólico de piridin-2,6-diona está presente en una cantidad de 0,002% a 0,2% basado en el peso de la composición curable por radiación.
- 5.- La composición de la reivindicación 1, que está libre de disolventes orgánicos no reactivos.
- 6.- La composición de la reivindicación 1, en la que el colorante oxonólico de piridin-2,6-diona comprende tanto un grupo carbonilo como un grupo carbinol, o tanto un grupo carbonilo como una sal de óxido.
- 15 7.- La composición de la reivindicación 1, en la que el colorante oxonólico de piridin-2,6-diona tiene la fórmula $Z_1 = (\text{CH}=\text{CH})_n\text{CH}-Z_2$, en la que Z_1 contiene el grupo carbonilo, Z_2 contiene el grupo carbinol o la sal de óxido, n es un número entero 0, 1, 2, ó 3, y Z_1 y Z_2 representan cada uno un grupo atómico que forma un anillo de 5 ó 6 miembros.
- 8.- La composición de la reivindicación 1, en la que el colorante oxonólico de piridin-2,6-diona comprende al menos uno de:
- 20 (a) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-etil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-etil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; trietilazanio;
- (b) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-metil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-metil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; trietilazanio;
- 25 (c) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-propil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-propil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; trietilazanio;
- (d) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-n-butil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-n-butil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; trietilazanio;
- (e) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-t-butil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-t-butil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; trietilazanio;
- 30 (f) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-fenil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-fenil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; trietilazanio;
- (g) 5-ciano-3-[(3-(5-ciano-1-etil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)penta-1,3-dienil)-1-etil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; trietilazanio;
- 35 (h) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-etil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)metenil]-1-etil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; trietilazanio;
- (i) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-etil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-etil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; sodio;
- (j) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-metil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-metil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; sodio;
- 40 (k) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-etil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-etil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; tetrametilamonio;
- (l) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-etil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-etil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; 1,1'-difenil-4,4'-bipiridinio;
- 45 (m) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-etil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-etil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; [4-metilfenil-(2-metilpropil)-fenil]yodonio;
- (n) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-etil-4-metil-2,6-dioxopiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-etil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; tri-(2-hidroxi)etilazanio;

- (o) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-etil-4-metil-2,6-dioxipiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-etil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; 1,1'-diheptil-4,4'-bipiridinio;
- (p) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-etil-4-metil-2,6-dioxipiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-etil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; 4-metilmorfolinio;
- 5 (q) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-etil-4-metil-2,6-dioxipiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-etil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; 2-bromo-1-etil-piridinio;
- (r) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-etil-4-metil-2,6-dioxipiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-etil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; 1,1'-dietil-4,4'-bipiridinio;
- 10 (s) 5-ciano-3-[3-(5-ciano-1-etil-4-metil-2,6-dioxipiridin-3-iliden)prop-1-enil]-1-etil-4-metil-6-oxopiridin-2-olato; 1,1'-dibencil-4,4'-bipiridinio; o
- (t) 1-butil-5-(3-(1-butil-5-ciano-1,6-dihidro-2-hidroxi-4-metil-6-oxo-3-piridil)aliliden)-1,2,5,6-tetrahidro-4-metil-2,6-dioxonicotinonitrilo (CAS 30132-47-9).

9.- Un método para preparar una composición curable por radiación, que comprende formar una mezcla homogénea de un componente orgánico polimerizable por radicales libres, un iniciador de la fotopolimerización por radicales libres, y un colorante de oxonol; en el que el iniciador de la fotopolimerización por radicales libres está presente en una cantidad suficiente para iniciar la polimerización de dicho componente polimerizable por radicales libres al exponerlo a suficiente radiación actínica.

10.- Un método para adherir una primera superficie a una segunda superficie, que comprende:

a) aplicar a una primera superficie una composición curable por radiación que comprende una mezcla homogénea de un componente orgánico polimerizable por radicales libres, un iniciador de la fotopolimerización por radicales libres, y un colorante de oxonol, en el que el iniciador de la fotopolimerización por radicales libres está presente en una cantidad suficiente para iniciar la polimerización de dicho componente polimerizable por radicales libres al exponerlo a suficiente radiación actínica, preparada según la reivindicación 9;

b) poner en contacto una segunda superficie con la composición curable por radiación; y

c) exponer la composición curable por radiación a suficiente radiación actínica para iniciar la polimerización de dicho componente polimerizable, a la vez que se mantiene el contacto de la composición curable por radiación con la primera superficie y la segunda superficie.

11.- El método de la reivindicación 10, en el que el componente polimerizable por radicales libres comprende un oligómero de acrilato de uretano o un oligómero de metacrilato de uretano en combinación con un monómero de acrilato o un monómero de metacrilato; en el que el iniciador de la fotopolimerización por radicales libres comprende una cetona o un óxido de fosfina.

12.- Un método para curar una composición curable por radiación, que comprende:

a) aplicar a una primera superficie una composición curable por radiación que comprende una mezcla homogénea de un componente orgánico polimerizable por radicales libres, un iniciador de la fotopolimerización por radicales libres, y un colorante de oxonol, en el que el iniciador de la fotopolimerización por radicales libres está presente en una cantidad suficiente para iniciar la polimerización de dicho componente polimerizable por radicales libres al exponerlo a suficiente radiación actínica, preparada según la reivindicación 9; y

b) exponer la composición curable por radiación a suficiente radiación actínica para iniciar la polimerización por radicales libres de dicho componente polimerizable por radicales libres.

13.- El método de la reivindicación 12, en el que el componente polimerizable por radicales libres comprende un oligómero de acrilato de uretano o un oligómero de metacrilato de uretano en combinación con un monómero de acrilato o un monómero de metacrilato; en el que el iniciador de la fotopolimerización por radicales libres comprende una cetona o un óxido de fosfina.

14.- Un método para adherir un revestimiento a una superficie, el cual comprende:

a) aplicar a una superficie una composición curable por radiación que comprende una mezcla homogénea de un componente orgánico polimerizable por radicales libres, un iniciador de la fotopolimerización por radicales libres, y un colorante de oxonol, en el que el iniciador de la fotopolimerización por radicales libres está presente en una cantidad suficiente para iniciar la polimerización de dicho componente polimerizable por radicales libres al exponerlo a suficiente radiación actínica, preparada según la reivindicación 9; y

b) exponer la composición de revestimiento curable por radiación a suficiente radiación actínica para iniciar la polimerización por radicales libres de dicho componente polimerizable por radicales libres.

5 15.- El método de la reivindicación 14, en el que el componente polimerizable por radicales libres comprende un oligómero de acrilato de uretano o un oligómero de metacrilato de uretano en combinación con un monómero de acrilato o un monómero de metacrilato; en el que el iniciador de la fotopolimerización por radicales libres comprende una cetona o un óxido de fosfina.