

407740

16 DIC 1975

Int. Cl.²: C08F // C09B

PATENTE DE INVENCION

Ref: ICI CASE Q 24397/14813-SPAIN.

Fe 22-5-75

407740

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para preparar composiciones fotopolimerizables.

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

=====

El presente invento se refiere a un procedimiento para preparar composiciones fotopolimerizables que comprenden un material polimerizable etilénicamente insaturado y un catalizador fotosensitivo, así como a un procedimiento para la producción de materiales poliméri

5.



cos a partir de dicha composición.

Es conocido el polimerizar un material polimerizable etilénicamente insaturado irradiando al material con radiación visible o ultravioleta en la presencia de un fotosensibilizador que es capaz de absorber la radiación.

5.

Se ha propuesto también polimerizar un material polimerizable etilénicamente insaturado irradiándolo en la presencia de un colorante fotosensitivo, tal como rosa benzaldeido, bengala, y un agente reductor que es capaz de reducir al colorante fotosensitivo cuando éste se encuentra en un estado excitado. Los colorantes fotosensitivos son por lo general muy coloreados y las composiciones fotopolimerizables que contienen a tales colorantes son usualmente muy sensibles a la presencia de oxígeno, es decir, cuando se encuentran en presencia de oxígeno el régimen de polimerización de la composición cuando es irradiada con una radiación de longitud de onda que es absorbida por el colorante, resulta en general considerablemente reducido cuando se lo compara con el régimen de polimerización de la composición en ausencia de oxígeno.

10.

15.

20.

Se han encontrado ahora combinaciones novedosas de ciertos fotosensibilizadores y agentes reductores los cuales, con material polimerizable etilénicamente insaturado, forman las composiciones fotopolimerizables del presente invento. Los fotosensibilizadores son incoloros, o por lo menos solamente de coloración débil, y por lo tanto no constituyen colorantes. Las composiciones que contienen a las nuevas combinaciones de fotosensibilizador y agente reductor son por lo general polimerizables a un régimen mayor, y comúnmente a un régimen considerablemente superior que las composiciones que contienen fotosensibilizador pero que no incluyen a un agen-

25.

30.



te reductor. Además, los catalizadores fotosensitivos en las composiciones del presente invento son por lo general menos susceptibles a la presencia de oxígeno que muchos de aquellos colorantes fotosensitivos y agentes reductores propuestos hasta el presente. Por ejemplo, cuando el material polimerizable etilénicamente insaturado en la composición es una mezcla de un poliéster etilénicamente insaturado y un monómero etilénicamente insaturado y el catalizador fotosensitivo es una mezcla de un colorante, tal como rosa benzaldehído, y un agente reductor, en cuyo caso el régimen de polimerización que puede obtenerse por irradiación con una radiación adecuada se reduce apreciablemente en la presencia de oxígeno. Por otra parte, cuando el catalizador fotosensible es uno perteneciente a las nuevas combinaciones de fotosensibilizadores y agentes reductores aquí descritos, el régimen de polimerización que se observa es por lo general solamente reducido en muy pequeña proporción cuando se encuentra en la presencia de oxígeno.

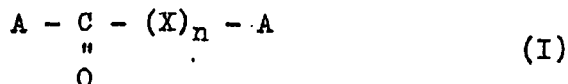
Las composiciones del invento son estables en la oscuridad de manera que solo ocurre muy poca polimerización, en el caso de que ello suceda, luego de que la composición se ha dejado reposar durante semanas o aún meses en la oscuridad. La polimerización del material etilénicamente insaturado es iniciada solamente bajo la influencia de una radiación con longitud de onda adecuada.

Por lo tanto, el presente invento provee una composición fotopolimerizable que comprende por lo menos un material polimerizable etilénicamente insaturado y un catalizador fotosensible que comprende

(a) por lo menos un fotosensibilizador que tiene la estructura



ra



en donde X es $>C=O$, $>CR_1R_2$ ó $>CR_3OR_4$, siendo R_1 a R_4 iguales o distintos y significando hidrógeno o grupos hidrocarbilo, n es 0 ó 1, y los grupos A, que pueden ser iguales o distintos, representan hidrocarbilo, o grupos hidrocarbilo sustituidos, siendo los grupos A aromáticos o aromáticos sustituidos cuando n es 1 y X es $>CR_1R_2$ y cuando n es 0, y

5.

(b) por lo menos un agente reductor capaz de reducir al fotosensibilizador cuando este último se encuentra en estado excitado.

10.

Conforme a una realización ulterior del invento se proporciona un procedimiento para la preparación de un material polimérico que comprende irradiar una composición fotopolimerizable tal como se describe aquí, con radiación que tiene una longitud de onda capaz de ser absorbida por el fotosensibilizador de manera de llevar a éste hasta un estado excitado.

15.

La radiación puede ser luz visible o radiación ultravioleta así como una radiación que incluye en su espectro de radiación tanto longitudes de onda visibles cuanto ultravioletas. Adecuadamente, la radiación puede tener una longitud de onda comprendida entre 230 m/ μ a 600 m/ μ . Puede emplearse la luz del sol como fuente de radiación aún cuando la longitud de onda de la radiación a emplearse será determinada por el fotosensibilizador que se emplee en particular en dicha composición, siendo la radiación de una longitud de onda tal como para ser absorbida por el fotosensibilizador y llevar a éste a un estado excitado. Una longitud de onda adecuada pue

20.

25.



de ser elegida mediante un simple experimento tal como por medición del espectro de absorción electrónico del fotosensibilizador.

5. En general, los grupos A en el fotosensibilizador serán alifáticos o aromáticos y debe entenderse que los grupos A pueden ser iguales o distintos, es decir, por ejemplo en el fotosensibilizador de la estructura (I) ambos grupos A pueden ser aromáticos, o también pueden ser ámbos alifáticos, así como un grupo A puede ser aromático y el otro alifático siempre que cuando n es 1 y X es $\text{>CR}_1\text{R}_2$, y cuando n es 0, ambos grupos A son aromáticos. No obstante, por razones de conveniencia en la preparación del fotosensibilizador, los grupos A son preferentemente iguales.

10.

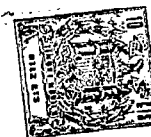
15. Dentro del ámbito que tiene la expresión grupos alifáticos, se consideran incluidos a los grupos cicloalifáticos y a los grupos alifáticos que llevan sustituyentes aromáticos es decir, grupos alcarilo. Similarmente, dentro del ámbito de la expresión grupo aromático se consideran incluidos a los grupos que llevan sustituyentes alquilo, es decir, grupos aralquilo.

20.

El grupo aromático puede ser un grupo aromático bencenoide, tal como el grupo fenilo, o puede ser un grupo cíclico no bencenoide reconocido en la técnica como poseyendo las características de un grupo aromático bencenoide.

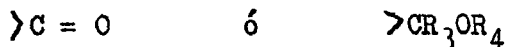
25. Los grupos A, especialmente cuando son aromáticos, pueden llevar grupos sustituyentes distintos al hidrocarbilo, tales como halógeno o alcoxi, siempre que el fotosensibilizador conteniendo a los grupos sustituyentes no se encuentre presente en la composición fotopolimerizable en concentraciones tales como para producir una inhibición sustancial de la

30.



polimerización del material etilénicamente insaturable de la composición.

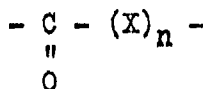
En el fotosensibilizador que tiene la estructura (I) el grupo X tiene preferentemente una de las estructuras



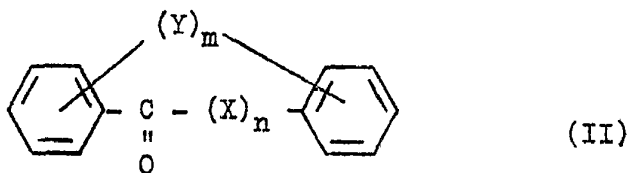
5. en donde R_3 y R_4 tienen los significados anteriormente descritos.

Los grupos R_1 , R_2 , R_3 y R_4 pueden ser hidrógeno o grupos hidrocarbilo, por ejemplo alquilo. Preferentemente los grupos R_1 a R_4 son hidrógeno.

10. En el fotosensibilizador que tiene la estructura (I), los grupos A pueden además hallarse ligados entre sí mediante un vínculo directo, o a través de un grupo divalente, tal como un grupo hidrocarbilo divalente, es decir, además del vínculo a través del grupo



15. los grupos A pueden estar además ligados de manera de formar un sistema de anillo cíclico. Por ejemplo, cuando los grupos A son aromáticos el fotosensibilizador puede tener la estructura



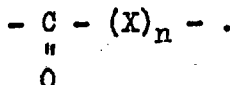
20. en donde X y n tienen los significados anteriormente descritos, Y es $>CH_2$, o un derivado hidrocarbilo del mismo, y m es 0, 1 ó 2. Preferentemente, el grupo Y se encuentra ligado a los

407740

- 7 -

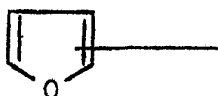


grupos aromáticos en las posiciones orto respecto del grupo



Los grupos A juntos pueden formar un sistema de anillo aromático integrado.

- Los fotosensibilizadores particularmente preferidos de bido a los rápidos regímenes a los cuales el material etilénicamente insaturado puede ser polimerizados son alfa-dicetonas que tienen la estructura (I) en donde X es $\text{>C} = \text{O}$ y n es 1. En general, las alfa-dicetonas son capaces de excitarse por radiación en la región visible del espectro, es decir, por luz que tiene una longitud de onda superior a 400 m/ μ , es decir dentro de un margen de longitud de onda comprendido entre 400 m/ μ y 500 m/ μ , aún cuando la radiación ultravioleta, o una mezcla de radiación ultravioleta y luz visible, puede también ser empleada. Los fotosensibilizadores de alfa-dicetonas adecuados incluyen al biacetilo en donde ámbos grupos A están constituidos por metilo, al bencilo en donde ámbos grupos A son fenilos, alfa-dicetonas en las cuales ámbos grupos A son aromáticos reunidos, tales como alfa-naftilo y beta-naftilo, y alfa-dicetonas en donde los grupos A son grupos aralquilo, tales como p-tolilo. Como un ejemplo de un fotosensibilizador de alfa-dicetona adecuado en donde los grupos A son aromáticos no bencenoides, puede mencionarse al furilo en donde los grupos A tienen la estructura



tal como 2:2'-furilo. En el fotosensibilizador de alfa-dice-



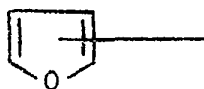
tona los grupos A pueden llevar grupos no hidrocarbilos, por ejemplo, el fotosensibilizador puede ser p,p'-dialcoxibencilo, por ejemplo p,p'-dimetoxibencilo, ó p,p'-dihalobencilo tal como p,p'-diclorobencilo, ó p-nitrobencilo.

5. En el fotosensibilizador que tiene la estructura (I), n puede ser 0 en cuyo caso los grupos A son aromáticos o aromáticos sustituidos. Un ejemplo de tal fotosensibilizador lo constituye la benzofenona en donde ámbos grupos A son fenilo.

10. Además, los fotosensibilizadores adecuados incluyen aquellos que tienen la estructura (I), en donde n es 1 y X es $\text{>CR}_3\text{OR}_4$. Por ejemplo, el fotosensibilizador puede ser benzoina en donde R_3 y R_4 son hidrógeno y ámbos grupos A son fenilo, una alquilobenzoina en donde R_3 es hidrógeno y R_4 es

15. alquilo, tal como metilo, alfa-naftoína y beta-naftoína en las cuales ambos grupos A son aromáticos unidos, p,p'-dialco-xibenzoina, tales como p,p'-dimetoxibenzoina, y p,p'-dihalo-benzoina, tal como p,p'-diclorobenzoina, en donde los grupos A llevan grupos no hidrocarbilo, y furoína en donde los grupos A son aromáticos no bencenoides y tiene la estructura

- 20.



tal como 2,2'-furoína.

25. En el fotosensibilizador, los grupos A pueden hallarse ligados entre sí por un lazo directo o a través de un grupo hidrocarbilo divalente para formar un sistema de anillo cíclico. Por ejemplo, cuando los grupos A son alifáticos el fotosensibilizador puede ser alcanfor quinona.

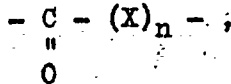
Quando el fotosensibilizador tiene la estructura (II),

407740

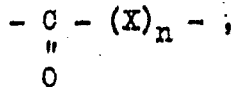
- 9 -



los fotosensibilizadores adecuados incluyen fluorenona en donde n y m son ambos 0 y los grupos aromáticos A se encuentran vinculados mediante un lazo directo en la posición orto respecto del grupo



5. y fenantraquinona en donde X es $>C=O$, n es 1 y m es 0, hallándose los grupos aromáticos A ligados por un lazo directo en posición orto al grupo



10. El fotosensibilizador puede ser acenaftenoquinona en donde los grupos A de la estructura (I) entre sí forman un sistema de anillo aromático ligado.

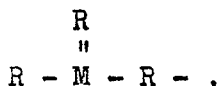
15. El fotosensibilizador puede, por ejemplo, hallarse presente en la composición fotopolimerizable según una concentración comprendida dentro del orden de 0,001 % a 10 % ponderal del material etilénicamente insaturado en la composición, aún cuando pueden emplearse proporciones fuera de los márgenes indicados, si así se lo desea. De manera apropiada, el fotosensibilizador se halla presente en una concentración comprendida entre 0,1 % hasta 7 %, y más preferentemente entre 0,5 % y 5 % ponderal respecto del material etilénicamente insaturado en la composición.
- 20.

El agente reductor presente en la composición fotopolimerizable debe tener un potencial de reducción tal que es capaz de reducir al fotosensibilizador cuando éste se encuentra en estado excitado, pero también ser incapaz de reducir al fo

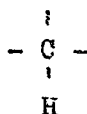


- tosensibilizador cuando éste no se halla excitado por radiación. Además, se considera que el agente reductor, cuando se encuentra oxidado por el fotosensibilizador excitado debe ser capaz de iniciar la polimerización del material etilénicamente insaturado. El agente reductor a la concentración en que se halla presente en la composición polimerizable debe tener muy poco o no debe tener efecto inhibitor en la polimerización. El hecho de que un agente reductor tenga o no un efecto inhibitor, puede ser determinado por medio de un simple experimento, por ejemplo, efectuando la polimerización del material etilénicamente insaturado mediante un iniciador térmico en la presencia y en la ausencia de un agente reductor según la concentración deseada, y comparando los regímenes de polimerización tanto en presencia cuanto en ausencia del agente reductor.

Los agentes reductores apropiados incluyen compuestos que tienen la estructura



- en donde M es un elemento del grupo Vb de la Tabla Periódica de Elementos y las unidades R, que pueden ser iguales o distintas, son átomos de hidrógeno, grupos hidrocarbilo, grupos hidrocarbilo sustituidos o grupos en donde dos unidades R juntamente con el elemento M forman un sistema anular cíclico, no más de dos unidades R constituyendo átomos de hidrógeno, y en donde el elemento M se encuentra directamente vinculado a un grupo aromático R, teniendo por lo menos uno de los grupos R un grupo

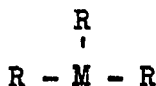




vinculado a M.

La Tabla Periódica de Elementos referida es aquella publicada en "Química Inorgánica Avanzada" segunda edición, de F. A. Cotton y G. Wilkinson (Interscience 1966).

5. Preferentemente, el agente reductor que tiene la estructura

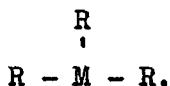


se encuentra libre de grupos aromáticos vinculados directamente al elemento M.

10. El elemento M en el agente reductor, puede ser, por ejemplo, fósforo o más preferentemente nitrógeno.

Si se desea, M puede ser arsénico o antimonio.

El agente reductor puede ser primario, secundario o terciario, es decir en la estructura



15. tanto dos cuanto una y aún ninguna de las unidades R pueden respectivamente estar constituidas por átomos de hidrógeno. Por ejemplo, el agente reductor puede ser una amina o fosfina primaria, secundaria o terciaria.

20. Uno o más de los grupos R puede ser hidrocarbilo. El grupo hidrocarbilo puede ser, por ejemplo, alquilo, cicloalquilo o alcarilo. Adecuadamente, el grupo R puede ser un grupo alquilo conteniendo entre 1 y 10 átomos de carbono. Como ejemplos de agentes reductores apropiados en los cuales una o más de las unidades R es hidrocarbilo, pueden citarse a la propilamina, n-butilamina, pentilamina, hexilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, di-n-butilamina, dipen
- 25.



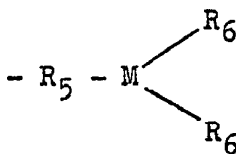
tilamina, trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tri-n-butilamina, tripentilamina, dimetilaminoetilmetacrilato, y aminas grasas de cadena larga, tales como $C_{18}H_{37}NMe_2$. Los ejemplos de agentes reductores conteniendo grupos aromáticos incluyen a la N,N'-dimetil-anilina y N-metildifenilamina.

5.

Debe entenderse que en esta descripción donde se refiere a los ejemplos específicos de agentes reductores apropiados en donde el elemento M es nitrógeno, también se desea incluir a los correspondientes ejemplos específicos en donde el elemento M es fósforo, arsénico o antimonio.

10.

Una o más de las unidades R puede estar constituida por un grupo hidrocarbilo sustituido y en particular el grupo hidrocarbilo puede llevar un sustituyente de la estructura



en donde M es un elemento del grupo Vb de la Tabla Periódica de Elementos, y la unidad R_5 es, por ejemplo, una cadena alquilo y las unidades R_6 , que pueden ser iguales o distintas, son por ejemplo átomos de hidrógeno o grupos hidrocarbilo.

15.

Como ejemplos de agentes reductores que tienen la estructura

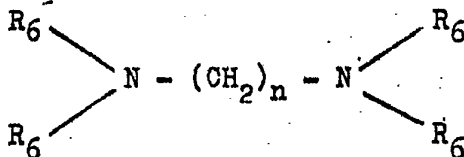
20.



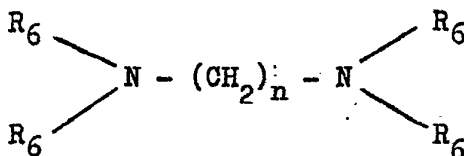
en donde por lo menos una de las unidades R es un grupo hidrocarbilo sustituido, incluyen a las diaminas de la estructura

407740

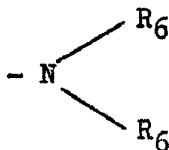
- 13 -



en donde n es un número entero igual a por lo menos 2 y los grupos R_6 , que pueden ser iguales o distintos, son átomos de hidrógeno o grupos hidrocarbilo, especialmente grupos alquilo. Por ejemplo, el agente reductor puede ser etilenediamina, trimetilenediamina, tetrametilenediamina, pentametilenediamina o hexametilenediamina, así como N-hidrocarbilo, especialmente derivados N-alquílicos de los mismos. Otros agentes reductores apropiados incluyen derivados que tienen la estructura



10. en donde uno o más de los átomos de hidrógeno en la unidad $-CH_2$ llevan un grupo



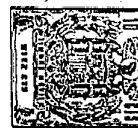
especialmente un grupo $-NH_2$.

Los ejemplos de agentes reductores en donde el elemento M forma parte de un sistema anular cíclico, incluyen a la piperidina, y N-hidrocarbilo, especialmente derivados N-alquílicos de la piperidina.

15.

Otros agentes reductores incluyen a la trialilamina,

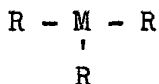




aliltiúrea, o-toliltiúrea, sales solubles de ácidos sulfínicos aromáticos tales como S-bencil iso-tiouronio p-tolueno sulfinato, y ditiofosfato de dietilsodio.

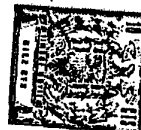
5. Adecuadamente, la concentración del agente reductor puede hallarse en los órdenes anteriormente descritos con relación al fotosensibilizador, aún cuando son permisibles concentraciones fuera de dichos márgenes, si así se lo desea. Preferentemente, el agente reductor se encuentra presente en una concentración de 1 % al 5 % ponderal respecto del material etilénicamente insaturado en la composición fotopolimerizable.
- 10.

Cuando uno o más de los grupos R del agente reductor



15. es aromático, resulta preferible tener una concentración de agente reductor en la composición fotopolimerizable dentro del orden de 0,01 % a 0,5 % ponderal respecto del material etilénicamente insaturado en la composición, debido a los regímenes de polimerización más rápidos que pueden ser obtenidos cuando el agente reductor se halla presente en esta gama de concentración.

20. El fotosensibilizador y el agente reductor deben preferentemente ser solubles en el material etilénicamente insaturado en una cantidad por lo menos suficiente como para proporcionar la deseada concentración en él. Aún cuando la polimerización puede ser conducida si el fotosensibilizador y agente reductor no son completamente solubles, resulta muy preferible que el fotosensibilizador y el agente reductor se encuentran ambos completamente disueltos en el material etilé
- 25.



nicamente insaturado y en las cantidades deseadas.

5. El método para mezclar al fotosensibilizador y al agente reductor con el material etilénicamente insaturado puede tener incidencia en el éxito o fracaso para lograr las concentraciones deseadas de fotosensibilizador y agente reductor en el mismo. De tal manera, cuando el fotosensibilizador no son suficientemente solubles en el material etilénicamente insaturado o cuando uno o el otro pueden ser disueltos solamente con dificultad, se ha encontrado que la disolución del
10. fotosensibilizador y/o agente reductor puede ser ayudada mediante la adición al material etilénicamente insaturado de una pequeña cantidad de un diluyente en el cual el fotosensibilizador o agente reductor sean solubles y que también sea miscible con el material etilénicamente insaturado. Adecuadamente,
15. el fotosensibilizador o agente reductor puede ser introducido dentro del material etilénicamente insaturado bajo la forma de una solución en dicho diluyente.

20. El fotosensibilizador y agente reductor pueden ser disueltos en la misma partida de un diluyente adecuado y luego agregados al material etilénicamente insaturado. Alternativamente, el fotosensibilizador y agente reductor pueden ser disueltos en partidas distintas de diluyentes iguales o diferentes y agregados al material etilénicamente insaturados luego de ello. El método de agregado, los diluyentes o el
25. diluyente, y las cantidades de los mismos que deben emplearse son fácilmente determinables por cualquier periodo en la materia.

30. En general, la polimerización del material etilénicamente insaturado transcurre fácilmente a temperatura ambiente cuando la composición es irradiada con una radiación que tie-



ne una longitud de onda capaz de llevar al fotosensibilizador a un estado excitado. No obstante, el régimen de polimerización puede incrementarse por lo general efectuando la polimerización a una temperatura superior a la ambiente.

5.

El material polimerizable etilénicamente insaturado, que debe ser polimerizable por radical libre, es adecuadamente por lo menos un monómero que contiene insaturación etilénica en el grupo terminal. Por ejemplo, el material etilénicamente insaturado puede hallarse constituido por uno o más monómeros elegidos entre monómeros de vinilo, monómeros de alilo y monómeros del vinilideno.

10.

Los monómeros del vinilo que pueden ser polimerizados incluyen, por ejemplo, ésteres vinílicos, compuestos vinílicos aromáticos y nitrilovinilos.

15.

Los ésteres vinílicos apropiados para emplearse en el método de este invento incluyen, por ejemplo, acetato de vinilo y ésteres del ácido acrílico que tienen la estructura $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOR}_7$, en donde R_7 es un grupo alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo o cicloalquilo. Por ejemplo, R_7 puede ser un grupo alquilo que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, y preferentemente entre 1 y 10 átomos de carbono. Los ésteres de vinilo que en particular pueden ser mencionados incluyen, por ejemplo, metilacrilato, etilacrilato, n-, así como isopropilacrilato, y n-, iso- así como butilacrilatos terciarios.

20.

25.

Otros ésteres vinílicos apropiados incluyen, por ejemplo, ésteres de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_8)\text{COOR}_7$, en donde R_8 es metilo. En el éster de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_8)\text{COOR}_7$, el sustituyente R_7 y el sustituyente R_8 pueden ser iguales o distintos. Los ésteres vinílicos que pueden mencionarse en parti-

30.



5. cular incluyen, por ejemplo, metilmétacrilato, etilmetacrilato, n- así como isopropilmetacrilato, y n-, iso- así como butilmetacrilato terciario. Los compuestos vinílicos apropiados incluyen, por ejemplo, estireno y derivados del mismo, tales como derivados alfa-alquílicos del estireno, por ejemplo alfa-metilestireno, y viniltolueno.

Los nitrilos vinílicos apropiados incluyen, por ejemplo acrilonitrilo y derivados del mismo, tales como metacrilonitrilo.

10. Otros monómeros de vinilo apropiados incluyen a la vinilpirrolidona, y acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo, tales como hidroxietil acrilatos; hidroxipropil acrilatos, hidroxietil metacrilato e hidroxipropil metacrilato.

15. El material etilénicamente insaturado puede incluir por lo menos un polímero etilénicamente insaturado, en combinación con por lo menos un monómero etilénicamente insaturado. Por ejemplo, el polímero etilénicamente insaturado puede ser un poliéster etilénicamente insaturado formado por condensación de al menos un ácido o anhídrido policarboxílico etilénicamente insaturado, opcionalmente en combinación con por lo menos un ácido o anhídrido policarboxílico saturado con al menos un poliol.

20. Cuando la composición fotopolimerizable incluye una mezcla de un poliéster etilénicamente insaturado y un monómero etilénicamente insaturado, el poliéster y el monómero pueden hallarse presentes en la composición según una proporción respecto del peso de poliéster:monómero de 99:1 hasta 1:99), preferentemente 90:10 a 10:90.

25. Se ha encontrado que cuando el material etilénicamente insaturado en la composición fotopolimerizable comprende una

30.



5. mezcla de un poliéster etilénicamente insaturado y un monómero etilénicamente insaturado, y particularmente cuando el agente reductor es una amina, la aceleración en el régimen de polimerización del material etilénicamente insaturado que se obtiene incluyendo una concentración dada de agente reductor en la composición, es mayor mientras más bajo sea el valor ácido del poliéster etilénicamente insaturado en la composición.

10. El monómero etilénicamente insaturado puede ser, o puede incluir, un monómero polifuncional cuya polimerización conducirá a la producción de materiales degradados. Los monómeros polifuncionales etilénicamente insaturados apropiados incluyen, por ejemplo, divinilbenceno, glicoldimetacrilato y un producto de reacción de un hidroxialquilacrilato o metacrilato con un aducto terminado en isocianato de un diol y un diisocianato, por ejemplo, un producto de reacción de hidroxietilmetacrilato y un aducto terminado en isocianato del 4,4'-difenilmetano diisocianato y bisfenol-A oxipropilado.

15. Cuando el material etilénicamente insaturado es un sólido, puede ser conveniente, a fin de producir una composición líquida, incluir en la composición suficiente cantidad de un diluyente apropiado. El diluyente deberá, evidentemente, tener poca o ninguna acción inhibidora en la polimerización del material etilénicamente insaturado presente en la composición.

20. Las composiciones del invento son apropiadas para la producción de artículos conformados de materiales poliméricos, por ejemplo láminas, y son particularmente adecuados para emplearse en la preparación de materiales poliméricos en la forma de películas y particularmente películas de pintura. De

25.
30.

407740

--19--



- tal manera, debido a que las composiciones del invento son sustancialmente estables en forma que ocurre muy poca o ninguna polimerización del material etilénicamente insaturado en ausencia de radiación, pueden formar composiciones de gran es-
5. tabilidad en recipientes y que pueden ser luego formadas en una película, tal como una película de pintura, y luego permitir su polimerización mediante exposición a la luz, por ejemplo exponiendo la película a la luz natural tal como la luz del sol. Cuando se forma en una película y luego se
10. pone a la luz, la composición del invento polimeriza rápidamente.

- Las composiciones empleadas en el proceso del invento, especialmente aquellas composiciones que han de ser empleadas en la producción de materiales degradados, especialmente pelí-
15. culas de pintura, pueden contener pigmentos los cuales pueden ser orgánicos o inorgánicos.

- Quando la composición contiene un pigmento, deberá elegirse un fotosensibilizador que sea excitado por una radiación de longitud de onda tal que no sea absorbida en cantidad
20. excesiva por el pigmento presente en la composición. Preferentemente, el pigmento deberá ser transparente a la radiación a aquella longitud de onda que excita al material fotosensibilizador. Cuando el pigmento absorbe radiación ultravioleta pero en cambio absorbe poca o ninguna radiación en la
25. región visible del espectro, aquellos fotosensibilizadores en las composiciones del invento que son excitados por la luz visible, por ejemplo, las alfa-dicetonas, resultan particularmente útiles.

- También pueden hallarse presentes otros aditivos en
30. las composiciones fotopolimerizables, tales como antioxidan-



tes y estabilizadores de rayos ultravioletas.

El invento se ilustrará mediante los siguientes ejemplos, en donde todas las partes indicadas se expresan en peso.

5. Ejemplo 1

Se disolvieron 2 partes de bencilo en 263 partes de una mezcla de 38 % ponderal de estireno y 62 % ponderal de un poliéster insaturado, teniendo el poliéster un valor ácido de 41 mg.KOH g⁻¹ y obtenido por condensación de propilenoglicol, ácido fumárico y ácido isoftálico (relación molar ácido fumárico:ácido isoftálico de 3:1). La mezcla resultante se cargó en una botella de vidrio pyrex que fué luego cerrada y radiada con una mezcla de radiación ultravioleta y visible proveniente de 8 tubos fluorescentes azules de 20 Wats (Atlas).
10. La emisión máxima fué de 425 m/μ. Los tubos fueron circularmente dispuestos y la botella se ubicó a una distancia de aproximadamente 7,5 cm de cada tubo.

Luego de irradiar durante 20 minutos el contenido se había gelificado a tal extremo que ya no podía ser vertido.
20. Esto se indicará más adelante como punto de gelificación.

En experimentos ulteriores se cargaron botellas de vidrio pyrex con bencilo y la mezcla de estireno y poliéster insaturado, siguiendo el proceso anterior y además con 4 partes ponderales de agente reductor. Los tiempos de gelificación obtenidos en la presencia de un número de diferentes agentes reductores se encuentran resumidos en la Tabla 1.
25.

T A B L A 1

<u>Agente reductor</u>	<u>Tiempo de gelificación</u>
Dimetilaminoetilmetacrilato	15 seg.
n-butilamina	6 min.

30.

407740

- 21 -



de marcado de ... T A B L A 1 (Continuación)

<u>Agente reductor</u>	<u>Tiempo de gelificación</u>
di-n-butilamina	3 min.
triethylamina	35 seg.
tri-n-butilfosfina	2½ min.
aliltiúrea	2,1 min.
S-benciliso-tiuronio p-toluenosulfinato	1 min.

Ejemplo 2

5. Se repitió el proceso del Ejemplo 1 excepto que en un primer experimento realizado en la ausencia de agente reductor, se utilizaron 4 partes de fluorenona en lugar del bencilo, y en un segundo experimento realizado en la presencia de agente reductor, se emplearon 4 partes de dimetilaminoetil metacrilato como agente reductor. Los tiempos de gelificación observados fueron respectivamente de aproximadamente 2 horas y 6 minutos.

10. Ejemplo 3

15. Se repitió el proceso del Ejemplo 1 con la excepción de que en un primer experimento, realizado en ausencia de agente reductor, se utilizó 0,1 parte de fenantraquinona en lugar del bencilo, y en un segundo experimento realizado en presencia de agente reductor se utilizaron 4 partes de dimetilaminoetil metacrilato como agente reductor. Los tiempos de gelificación observados fueron aproximadamente de 30 minutos y 3 minutos respectivamente.

Ejemplo 4

20. Se repitió el proceso del Ejemplo 3 con la excepción de haberse empleado 2 partes de benzofenona en lugar de la fenantraquinona y la fuente de luz utilizada fué una lámpara



de mercurio de 250 watt y presión mediana (Hanovia), ubicándose la botella de vidrio pyrex a 10 cm de la lámpara.

Los tiempos de gelificación observados fueron de 2 horas y 33 minutos respectivamente.

5.

Ejemplo 5

Se repitió el proceso del Ejemplo 1 con la excepción de que la botella de vidrio pyrex fué cargada con 100 partes de un compuesto que presentaba la estructura $XHNCONHX$, en donde X tiene la estructura $-CH_2-O-CH_2CH_2-OCOC(CH_3)=CH_2$, y 2 partes de bencilo. El tiempo de gelificación observado por irradiación del contenido de la botella fué de 25 minutos.

10.

El proceso anterior fué repetido en dos experimentos ulteriores, con la excepción de que las botellas fueron también cargadas con 4 partes de dimetilaminoetil metacrilato y 4 partes de aliltiourea, respectivamente. Los correspondientes tiempos de gelificación observados fueron de 2 minutos 45 segundos y 1 minuto 25 segundos.

15.

Ejemplo 6

A una solución de 2 partes de bencilo y 4 partes de dimetilaminoetil metacrilato en 263 partes de una mezcla de estireno y poliéster insaturado, tal como empleada en el Ejemplo 1, se agregaron 3 partes de una solución al 10 % ponderal de cera de parafina en tolueno. La mezcla fué vertida en una placa metálica y expuesta a la luz de 2 lámparas de mercurio de 2 Kwatt y de alta presión. La placa fué dispuesta a una distancia de 10 cm respecto de las lámparas. Luego de la exposición a la luz durante 15 segundos se produjo una película dura y degradada.

20.

25.

Se obtuvo un resultado similar cuando la mezcla contenía 30 partes de dióxido de titanio y rutilo disperso.

30.

Ejemplo 7

5. Se disolvieron 2 partes de alfa-naftilo y 4 partes de dimetilaminoetilmetacrilato en 260 partes de una mezcla al 38 % ponderal de estireno y 62 % ponderal de un poliéster insaturado, tal como en el Ejemplo 1. La mezcla resultante fué cargada a una botella de vidrio pyrex que luego fué cerrada e irradiada por una luz que provenía de 8 tubos fluorescentes azules de 20 watt cada uno (Atlas). Los tubos fueron dispuestos en forma de círculo y la botella se ubicó aproximadamente a una distancia de 7,5 cm respecto de los tubos.

10. Luego de irradiar durante 2,5 minutos el contenido de la botella había gelificado a un extremo que ya no podía ser vertido.

15. Por vía de comparación, se repitió el proceso anterior con la excepción de que el dimetilaminoetilmetacrilato fué omitido. En este caso el contenido de la botella no gelificó aún luego de irradiar durante 30 minutos.

Ejemplo 8

20. Se repitió el proceso del Ejemplo 7 con la excepción de que el alfa-naftilo fué reemplazado por beta-naftilo.

25. En presencia de dimetilaminoetilmetacrilato el contenido de la botella gelificó luego de irradiar durante 2 minutos, en tanto que, comparativamente, en la ausencia de dimetilaminoetilmetacrilato el contenido de la botella gelificó al cabo de ser irradiado durante 6 minutos.

Ejemplo 9

30. Se repitió el proceso del Ejemplo 7 con la excepción de que el alfa-naftilo fué reemplazado por p-tolilo.

En la presencia de dimetilaminoetilmetacrilato el contenido de la botella gelificó luego de irradiar durante 15 se



gundos en tanto que, comparativamente, en la ausencia del di metilaminoetilmecrilato el contenido de la botella no gelificó aún luego de ser irradiado durante 30 minutos.

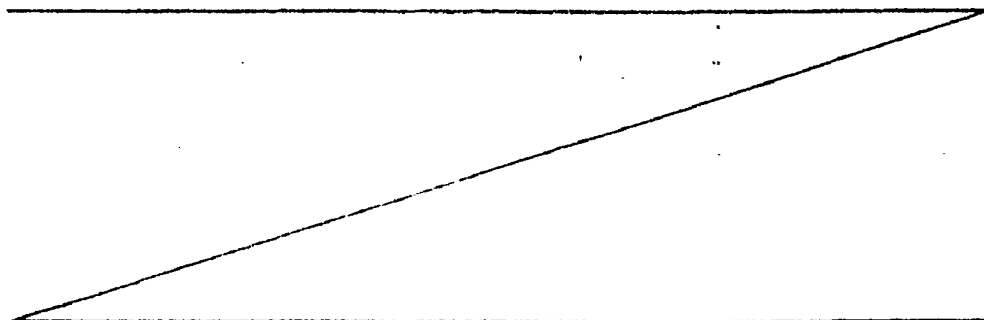
Ejemplo 10

5. En un número de experimentos, 100 partes ponderales de una mezcla de 38 % ponderal de estireno y 62 % ponderal de un poliéster insaturado como el utilizado en el Ejemplo 1, fué polimerizado siguiendo el proceso de dicho Ejemplo, empleando un número de distintos fotosensibilizadores y, con fines de comparación, los fotosensibilizadores fueron utilizados solos y en la presencia de un agente reductor. Los resultados quedan resumidos en la Tabla 2.
- 10.

Ejemplo 11

15. Se repitió el proceso del Ejemplo 1 empleando, en vez de la mezcla de estireno y poliéster insaturado como el utilizado en dicho ejemplo, los monómeros y mezclas de monómeros en las cantidades que indica la Tabla 3, y en lugar del bencilo y agentes reductores según las cantidades utilizadas en el Ejemplo 1, fueron empleados fotosensibilizadores y agentes reductores según las cantidades que también indica la Tabla 3.
- 20.

El proceso de irradiación así como aquél utilizado para la medición del tiempo de gelificación fué como el descrito en el Ejemplo 1.



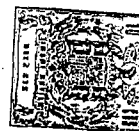
407740

- 25 -



T A B L A 2

Fotosensibilizador partes en peso	Agente Reductor Meta criclato de dimetil- aminoetilo partes en peso	Tiempo de Gelifica- ción minu- tos
Acenaftenoquinona 0,2	4	3 min.
" "	0	>15
Beta-naftoína 2,0	4	6
" "	0	15
Alfa-naftoína 2,0	4	2
" "	0	7
Benzoína 2,0	4	4
" "	0	8
4:4'-diclorobencilo 0,35	4	1
" "	0	30
Anisilo 2,0	4	$\frac{1}{2}$
" "	0	>10
Anisoína 2,0	4	4
" "	0	>10
Furilo 0,3	4	4
" "	0	>20
Biacetilo 2,0	4	2
" "	0	>10
Canforquinona 2,0	4	1/3
" "	0	>20



T A B L A 3

Expe- rimen- to	Monómero partes en peso	Fotosensibi- lizador par- tes en peso	Agente Reductor partes en peso	Tiempo de gali- ficación min.
A 1	N-vinilpirroli- dona 95 glicoldimeta- crilato 5	Bencilo 2	Aliltioúrea 4	5
A 2	"	"	-----	15
B 1	Estireno 95 divinilbenceno 5	Bencilo 2	Dimetoamino- etil metacri- lato 4	300
B 2	"	"	-----	400
C 1	Metilmetacri- lato 95 glicoldimeta- crilato 5	Bencilo 2	Dimetilamino- etil metacri- lato 4	45
C 2	"	"	-----	120
D 1	* Viniluretano 66,7 metilmetacri- lato 33,3	Bencilo 2	Dimetilamino- etil metacri- lato 4	1 $\frac{1}{3}$
D 2	"	"	-----	4 $\frac{1}{4}$
E 1	Acrilonitrilo 95 glicoldimeta- crilato 5	Bencilo 2	Dimetilamino- etil metacri- lato 4	30
E 2	"	"	-----	90
F 1	Hidroxietilme- tacrilato 100	Biacetilo 2	Dimetilamino- etil metacri- lato 4	4 $\frac{1}{2}$
F 2	"	"	-----	7
F 3	"	Bencilo 2	Dimetilamino- etil metacri- lato 4	7
F 4	"	"	-----	20

* Un producto de reacción terminado en vinilo, de hidroxietil metacrilato y un aducto terminado en isocianato de 2 moléculas de 4:4'-difenilmetano di-isocianato y 1 molécula de bisfenol A oxipropilado con un peso molecular de aproximadamente 1040.

407740

- 27 -



Ejemplo 12

5. A fin de demostrar la estabilidad de las composiciones polimerizables en la ausencia de radiación, se hicieron 2 soluciones conteniendo cada una 100 partes ponderales de una mezcla de estireno y poliéster insaturado tal como el empleado en el Ejemplo 1, 4 partes ponderales de dimetilaminoetilmetacrilato y, respectivamente, 2 partes ponderales de bencilo y 2 partes ponderales de fluorenona.

10. Las soluciones fueron almacenadas separadamente en botellas cerradas y oscurecidas.

15. Luego de un almacenamiento durante 15 meses las botellas fueron abiertas. Las mezclas de estireno y poliéster insaturado solo mostraban apenas un ligerísimo cambio en la viscosidad, lo cual indicada que se había producido muy poca o ninguna polimerización durante el almacenamiento.

Ejemplo 13

Experimento A

20. Siguiendo el proceso del Ejemplo 1, se cargaron separadamente 4 botellas de vidrio pyrex con una solución de 100 partes ponderales de una mezcla de estireno y poliéster insaturado tal como el empleado en el Ejemplo 1, 4 partes ponderales de dimetilaminoetilmetacrilato y, respectivamente, 2, 0,5, 0,1 y 0,05 partes de bencilo.

25. Las botellas fueron irradiadas con una mezcla de radiación visible y ultravioleta (emisión máxima 425 m μ) desde 8 tubos fluorescentes azules de 20 watt cada uno (Atlas) siguiendo el proceso descrito en el Ejemplo 1.

30. Los tiempos de gelificación de las mezclas en las botellas fueron respectivamente: 20 segundos, 25 segundos, 60 segundos y 95 segundos.



Experimento B

5. Se repitió el proceso anterior excepto que los tubos fluorescentes azules fueron reemplazados por 8 tubos de luz negra azulada de 20 watt cada uno (Atlas). Los tubos de luz negra azulada emiten radiación ultravioleta con emisión máxima a 350 m μ .

Los tiempos de gelificación en las botellas fueron respectivamente: 10 minutos, 60 segundos, 70 segundos y 90 segundos.

10. Experimento C

Se repitió el proceso del Experimento A anterior, excepto que la radiación incidente sobre las botellas de vidrio pyrex fué primeramente filtrada a través de un centímetro de espesor de una solución acuosa al 8 % de nitrito de sodio a fin de filtrar la radiación ultravioleta de aquella radiación emitida por los tubos fluorescentes.

15. Los tiempos de gelificación permanecieron inmutables.

Ejemplo 14

20. En experimentos separados se siguió el proceso del Ejemplo 1 empleando 100 partes de una mezcla de estireno y un poliéster insaturado, 2 partes de bencilo y, como agente reductor, una parte de o-tolil tiourea y 2 partes de dietilditiofosfato de sodio.

25. Los tiempos de gelificación fueron 2 minutos y 5 minutos respectivamente.

Ejemplo 15

30. Se siguió el proceso del Ejemplo 1 empleando 100 partes de una mezcla que tenía un valor ácido de 25 mg KOH g⁻¹ y comprendiendo 30 partes de estireno y 70 partes de un poliéster insaturado obtenido condensando propileno glicol, an

407740

- 29 -



hídrido maleico y ácido isoftálico (relación molar de anhídrido maleico:ácido isoftálico igual 2:1). Al cabo de irradiar durante 18 minutos el contenido de la botella había llegado al punto de gelificación.

5. En un experimento ulterior se repitió el proceso anteriormente descrito con la excepción de que la mezcla de poliéster insaturado y estireno tenía un valor ácido de 0,8 mg KOH g⁻¹. El poliéster insaturado fué obtenido de la manera

antes descrita con la excepción de que la reacción de condensación fué llevada a cabo hasta que el poliéster insaturado llegó a un valor ácido de 10 mg KOH g⁻¹ y el poliéster fué subsiguientemente reaccionado con un glicidiléster (Cardura E. Schell Chemical Company, Cardura es una marca registrada) hasta que se produjo un poliéster con el valor ácido deseado).

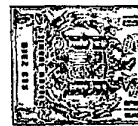
15. El punto de gelificación fué logrado al cabo de 15 segundos de irradiación.

Ejemplo 16

20. Se hizo una composición de pintura mezclando entre sí 25 partes de dióxido de titanio, 63 partes de una mezcla de estireno y un poliéster insaturado como el descrito en el Ejemplo 15, teniendo dicha mezcla un valor ácido de 0,8 mg KOH g⁻¹, 3 partes de sílice, 0,3 partes de cera parafina, 0,35 partes de bencilo y 0,35 partes de dimetilaminoetilmetacrilato.

25. Se distribuyó sobre una placa una película húmeda con un espesor de 0,075 mm y dispuesta a una distancia de 20 cm respecto de 2 lámparas de mercurio de alta presión y 2 Kwatt cada una. La película curó en 2 minutos para formar una película dura no pegajosa.

30. Una película similar fué curada por exposición a la



luz del día.

5. En un experimento ulterior se siguió el proceso anterior, con la excepción de que se mezclaron con la composición de pintura 2,5 partes de un pigmento azul (Monolite Fast Blue 3RS, Imperial Chemical Industries Limited, Monolite es una marca registrada).

10. La película de pintura requirió 2,5 minutos de irradiación desde las 2 lámparas de mercurio de alta presión y 2 Kwatt cada una para curarse y formar una película dura no pegajosa.

Ejemplo 17

15. Se siguió el proceso del Ejemplo 1 en 2 experimentos separados empleando 100 partes de una mezcla de estireno y poliéster insaturado, 4 partes de dimetilaminoetilmetaacrilato como agente reductor y 0,2 y 0,02 partes, respectivamente de p-nitrobencilo.

Los tiempos de gelificación fueron de 5 minutos y 2,5 minutos respectivamente.

Ejemplo 18

20. Se siguió el proceso del Ejemplo 1 en 2 experimentos separados empleando 100 partes de una mezcla de estireno y poliéster insaturado, 2 partes de bencilo y 0,1 parte de, respectivamente, N,N-dimetilanilina y N-metildifenilamina.

25. Los tiempos de gelificación fueron de 80 segundos y 90 segundos, respectivamente.

En la ausencia del agente reductor el tiempo de gelificación fué de 20 minutos.

Ejemplo 19

30. A una solución de 2 partes de bencilo y 4 partes de dimetilaminoetilmetaacrilato en 100 partes de una mezcla de



estireno y un poliéster insaturado como el empleado en el Ejemplo 1, se agregaron 3 partes de una solución al 10 % ponderal de cera parafina en tolueno.

5. Se distribuyó una película delgada de la solución sobre una placa y se la expuso al aire y a la luz del día. La película curó para formar una película dura entre 2 y 30 minutos, dependiendo de la intensidad de la luz del día.

10. Con fines comparativos y a efectos de ilustrar la sensibilidad al aire de los colorantes fotosensibles propuestos aquí, se repitió el proceso anterior con la excepción de que el bencilo fué reemplazado por 0,1 parte de rosa bengala. La película no había curado luego de estar expuesta al aire y a la luz del día durante 2 días. No obstante cuando la solución conteniendo al rosa bengala fué cargada en una botella de vidrio pyrex cerrada, y luego expuesta a la luz del día, 15. la solución gelificó al cabo de 30 minutos, lo cual indica que dispuesta en forma volumétrica el rosa bengala es capaz de polimerizar a la mezcla de estireno y poliéster insaturado.

20. - N O T A -

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos Solicitudes de Patente, presentadas en Inglaterra, con fechas y bajo los números siguientes: 13 de octubre de 1971, n.º 48265/71, y 2 de marzo de 1972 n.º 9807/72, accogiéndose por lo tanto a los beneficios que 30. ceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que

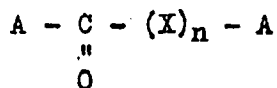
M



constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES FOTOPOLIMERIZABLES; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para preparar composiciones fotopolimerizables, caracterizado porque comprende mezclar al menos un material polimerizable etilénicamente insaturado con un catalizador fotosensible que comprende: (a) al menos un fotosensibilizador que tiene la estructura

10.



15.

en donde X es >C=O , $\text{>CR}_1\text{R}_2$ ó $\text{>CR}_3\text{OR}_4$, R_1 a R_4 , son indiscriminadamente, hidrógeno y grupos hidrocarbilo, n es 0 y 1, y los grupos A son, indiscriminadamente, hidrocarbilo y grupos hidrocarbilo sustituidos, siendo también los grupos A tanto aromáticos cuanto aromáticos sustituidos cuando n es 1 y X es $\text{>CR}_1\text{R}_2$ y cuando n es 0, y (b) al menos un agente reductor capaz de reducir al fotosensibilizador cuando éste último se encuentra en estado excitado.

20.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fotosensibilizador que tiene la estructura I lleva grupos A que pueden ser alifáticos o aromáticos indistintamente.

25.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque X tiene las estructuras >C=O ó $\text{>CR}_3\text{OR}_4$.

30.

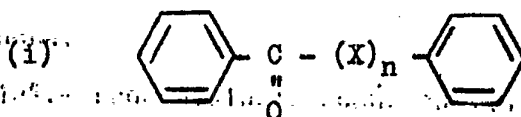
4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el fotosensibilizador de la estructura I lleva a los grupos A ulteriormente enlazados entre sí mediante un enlace directo o a través de un grupo hi

407740

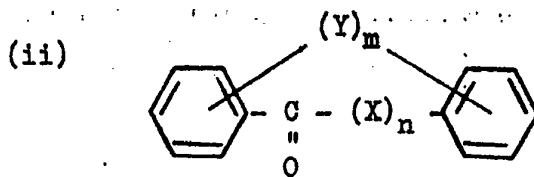


drocarbilo divalente, indistintamente, así como también pudiendo los grupos A formar entre sí un anillo aromático.

5. 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el fotosensibilizador tiene la estructura



donde n es 0 y 1, y X es $>C=O$ ó $>CR_1R_2$, en donde R_1 y R_2 son hidrógeno, hidrocarbilo, y



en la cual n es 0 y 1, m está comprendida entre 0 y 2, X es $>C=O$ ó $>CR_1R_2$, e Y es tanto $>CH_2$ cuanto un derivado hidrocarbilo del mismo.

6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en el fotosensibilizador de la estructura I, X es $>C=O$ y n es 1.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el fotosensibilizador es bencilo.

8ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el fotosensibilizador está constituido por al menos uno de los siguientes compuestos: biacetilo, alfa-naftilo, beta-naftilo, furilo, p,p'-dimetoxibencilo y p,p'-diclorobencilo.

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el fotosensibilizador se elige entre p-tolilo y

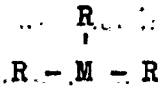
407740



terizado porque el fotosensibilizador se elige entre fenantraquinona y fluorenona.

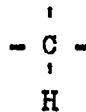
5. 17.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el fotosensibilizador se elige entre acenafenoquinona y canforquinona.

18.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque el agente reductor tiene la estructura



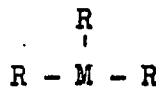
10. en la cual M está constituido por un elemento perteneciente al grupo Vb de la Tabla Periódica de Elementos y las unidades R, que tanto pueden ser iguales cuanto distintas, están elegidas entre átomos de hidrógeno, grupos hidrocarbilo, grupos hidrocarbilos sustituidos y grupos en los cuales dos unidades R juntamente con el elemento M forman un sistema anular cíclico, siendo también como máximo dos unidades R átomos de hidrógeno y, cuando el elemento M está directamente vincu-

15. lado a un grupo R aromático, al menos uno de los otros grupos R tiene un grupo



vinculado a M.

20. 19.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque en el agente reductor de la estructura



los grupos R se encuentran libres de grupos aromáticos directamente enlazados al elemento M.

MS

407740



20^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 18 y 19, caracterizado porque el agente reductor es una amina o fosfina, indistintamente.

5. 21^a.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el agente reductor es por lo menos uno de los siguientes compuestos: dimetilaminoetilmetacrilato, n-butilamina, di-n-butilamina, trietilamina y tri-n-butilfosfina.

10. 22^a.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el agente reductor se elige entre al menos uno de los siguientes compuestos: N,N-dimetilanilina y N-metildifenilamina.

15. 23^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque el agente reductor se elige entre por lo menos uno de los siguientes compuestos: aliltiourea, S-bencilo, isotiuronio-p-toluenosulfonato, o-toliltiourea y dietilditiofosfato de sodio.

20. 24^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, caracterizado porque el fotosensibilizador se mezcla en concentraciones dentro del orden de 0,001 % y 10% en peso respecto al material etilénicamente insaturado de la composición.

25. 25^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, caracterizado porque el agente reductor se mezcla en concentraciones dentro del orden del 1 % al 5 % en peso del material etilénicamente insaturado de la composición.

26^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, caracterizado porque el material etilénicamente insaturado comprende por lo menos un monómero que contiene una insaturación etilénica en un grupo terminal.

30. 27^a.- Procedimiento según la reivindicación 26, caracte

Handwritten signature or initials.

407740

- 37 -



rizado porque incluye por lo menos un poliéster etilénicamen
te insaturado.

5. 28ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 26 y 27,
caracterizado porque el monómero etilénicamente insaturado se
elige entre por lo menos uno de los siguientes compuestos: me
tilmetacrilato, estireno, vinilpirrolidona, acrilonitrilo y
acetato de vinilo.

10. 29ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 26 y 27,
caracterizado porque el monómero etilénicamente insaturado es
tá constituido por al menos uno de los siguientes compuestos:
hidroxietilmetacrilato y el producto de reacción de hidroxil-
etilmetacrilato y un aducto terminado en isocianato de 4,4'-
difenilmetano di-isocianato y bisfenol-A oxipropilado.

15. 30ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindica-
ciones 1 a 29, caracterizado porque se mezcla al menos un pig
mento.

31ª.- Procedimiento para preparar composiciones fotopo-
limerizables, tal y como queda sustancialmente descrito en la
presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 37 hojas, escritas a máquina por
una sola cara.

Madrid

16 DIC. 1972

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

I. GOMEZ ACEBO Y MOJER
P. P. Firmado: La Gesta Ferrolada