

Nº 441.081

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: SANDOZ AG

Domicilio: CH-4002 BASLE, SUIZA.

Enunciado: UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION  
DE UN SISTEMA FOTOPOLIMERIZABLE.

Prioridad: de la solicitud de patente suiza  
Nº 12728/74 del 19 septiembre 1974.

-----

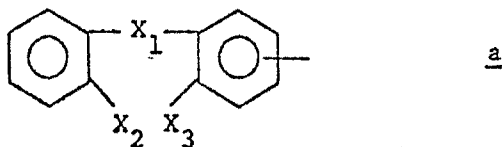
La presente invención se refiere a formulaciones foto-polimerizables y, en especial, a formulaciones que contienen un agente de foto-sensibilación capaz de iniciar y de acelerar la polimerización durante la exposición a la luz.

La presente invención proporciona, por lo tanto, una formulación foto-polimerizable que contiene un sistema foto-polimeriza-

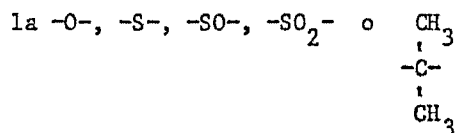
ble en asociación con una cantidad foto-sensibilizadora de un compuesto de fórmula I,



en la que R significa un radical sin sustituir o sustituido de fórmula a,



en la que o bien  $X_1$  significa un enlace covalente directo o un radical de fórmula



y  $X_2$  y  $X_3$  significan, cada una, un átomo de hidrógeno,

o bien  $X_1$  significa un enlace covalente directo,

y  $X_2$  y  $X_3$  forman juntamente uno de los miembros de puente  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{SO}-$  o  $-\text{SO}_2-$ ,

Hal significa un átomo de cloro o de bromo,

y m es cero, 1 o 2,

cualquier sustituyente en el radical de fórmula a debiéndose seleccionar de modo tal que los

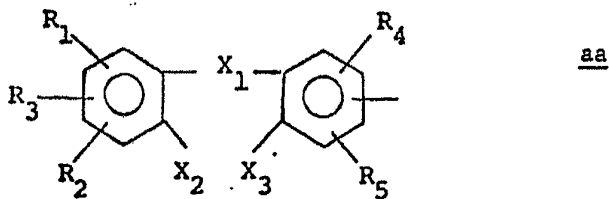
compuestos de fórmula I resultantes presenten una absorción máxima de luz ultravioleta del orden de 250-400 nm, en especial de 270-360 nm.

Como puede apreciarse, la selección de los sustituyentes en el radical de fórmula a forma parte de los conocimientos generales en el arte de foto-sensibilización.

De preferencia, la formulación contiene, como agente de foto-sensibilización, un compuesto de fórmula Ia,



en la que Hal y m tienen los significados anteriormente dados, y R' significa un radical de fórmula aa,

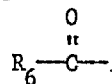


en la que  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  tienen los significados anteriormente dados,

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  significan, cada una independientemente de la otra, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, la suma de átomos de carbono de esos cuatro sustituyentes

no debiendo rebasar 18,

y  $R_3$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un radical

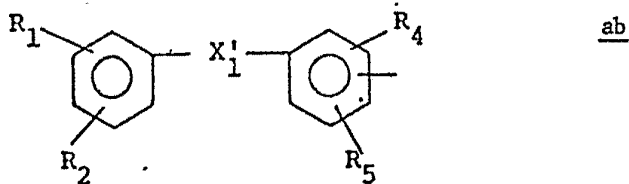


en el que  $R_6$  significa  $-\text{C}(\text{H})_m(\text{Hal})_{3-m}$ , en donde Hal y m son tales como definidas más arriba, o significa furenilo, tienilo, un grupo fenilo en caso dado sustituido por 1 o 2 átomos de halógeno o por un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

Como agente de foto-sensibilización, la formulación contiene de mayor preferencia un compuesto de fórmula Ib,



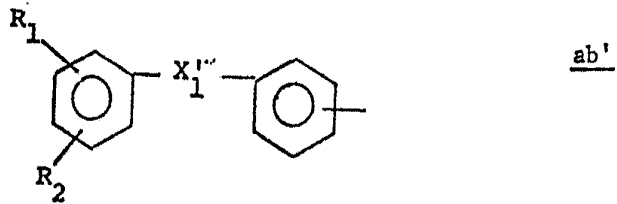
en la que Hal y m tienen los significados anteriormente dados, y  $R''$  significa un radical de fórmula ab,



en la que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  tienen los significados anteriormente dados, y

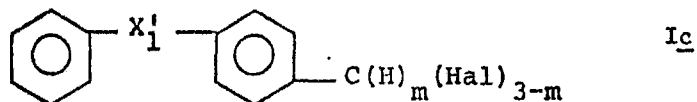
$X_1'$  significa  $-\text{O}-$  o  $-\text{S}-$ ,

de mayor preferencia un radical de fórmula ab'



en la que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $X_1'$  son tales como definidas más arriba.

En particular, la formulación preferida contiene, como agente de foto-sensibilización, un compuesto de fórmula Ic,



en la que  $X_1'$ , Hal y m tienen los significados anteriormente indicados.

Por halógeno se entiende cloro, bromo o yodo, de preferencia cloro o bromo y, en especial, cloro.

Cuando cualquiera de  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  significa un grupo alquilo, éste puede ser primario, secundario o terciario, de cadena recta o ramificada. Dichos grupos alquilo contienen de preferencia de 1 a 12 átomos de carbono, de mayor preferencia de 1 a 8, en especial de 1 a 6, y en particular de 1 a 4 átomos de carbono, por ejem-

plo un grupo metilo.

De preferencia,  $R_4$  y  $R_5$  significan, cada una, un átomo de hidrógeno.

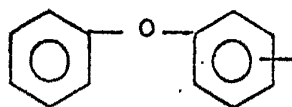
Cuando  $R_3$  significa un grupo  $R_6-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ , en tal caso el símbolo  $R_6$  significa de preferencia  $-\text{C}(\text{H})_m(\text{Hal})_{3-m}$ .

$R_3$  significa preferiblemente hidrógeno o  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}(\text{H})_m(\text{Hal})_{3-m}$ , en especial hidrógeno.

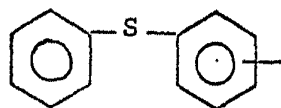
Cuando el símbolo  $R_3$  tiene un significado diferente de hidrógeno, tal  $R_3$  ocupa de preferencia la posición para con relación a  $X_1$  o, en el caso de que  $X_2$  forma parte de un miembro de puente, la posición para con relación a  $X_2$ .

El enlace libre del radical a ocupa de preferencia una posición para con relación a  $X_1$  o, cuando  $X_3$  forma parte de un miembro de puente, una posición para con relación a  $X_3$ .

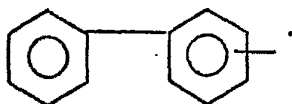
El radical de fórmula a se basa de preferencia en una de las estructuras de anillo siguientes:



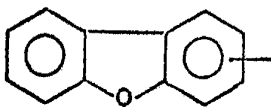
ac



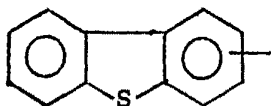
ad



ae



af



ag

en particular ac, ad, ae y af, y en especial ac y ad.

Los compuestos de fórmula I son generalmente conocidos o pueden prepararse de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo por reacción de Friedel-Crafts.

La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento para la foto-polimerización de un sistema foto-polimerizable, caracterizándose dicho procedimiento porque se somete el citado sistema a radiación con luz ultravioleta de una longitud de onda de 250-400 nm, en presencia de una cantidad foto-sensibilizadora de un compuesto de fórmula I.

Ha de entenderse que los términos "foto-polimerizar" y "foto-polimerizable" se emplean aquí en el sentido más amplio, incluyendo, por ejemplo, la reticulación de materias poliméricas que se denominarán de aquí en adelante "prepolímeros", así como la simple homo-, co- y ter-polimerización de monómeros.

Puede emplearse cualquier fuente de luz convencional que proporcione una luz de una longitud de onda de 250-400 nm, tal como

la luz solar o la luz actínica, producida, por ejemplo, por lámparas solares o lámparas de mercurio.

Los sistemas foto-polimerizables apropiados para las formulaciones según la presente invención son sistemas generalmente conocidos, por ejemplo, en el arte de los recubrimientos ultravioleta curables y en él de las tintas de impresión. Son preferidos los sistemas susceptibles de polimerización mediante un mecanismo de radicales libres. Las materias polimerizables son, por lo general, compuestos insaturados. Los sistemas pueden constar de uno o de varios componentes. Se prefiere que el sistema contenga por lo menos un componente multi-funcional para fomentar la reticulación foto-iniciada. En adición, se prefiere que por lo menos un componente del sistema sea, o se derive de, un ácido carboxílico sin saturar, en particular un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado, tal como los ácidos acrílico o metacrílico.

De preferencia, los sistemas son multi-componentes y comprenden, de mayor preferencia, uno o más prepolímeros o monómeros de cadena larga reactivos en asociación con uno o más monómeros capaces de reticular. Los prepolímeros reactivos preferidos son los poliéteres, los poliésteres, los uretanos modificados por poliéster o las resinas de epoxi insaturados, o bien tales polímeros saturados o sin saturar, modificados por esterificación con un ácido carboxílico insaturado. Como ejemplos preferidos de prepolímeros reactivos pueden darse los poliéteres que contienen un grupo hidroxilo acrilados o metacrilados, los poliésteres y los uretanos modificados por

por poliéster acrilados o metacrilados o las resinas de epoxi acriladas o metacriladas o los poliésteres sin saturar. Como ejemplos de monómeros reactivos de cadena larga pueden darse los derivados de acrílo de ácidos grasos insaturados, epoxilados, por ejemplo los derivados de acrílo de aceite de semilla de lino epoxilado. Como ejemplos de monómeros capaces de reticular pueden citarse los monómeros de vinilo y de alilo, por ejemplo el estireno, el éter dialílico de trimetilol-propano y los ésteres de vinilo y de alilo, tales como el acrilato vinílico y el maleato y ftalato dialílicos, los alcoholes acrilados, por ejemplo el alcohol fenoxietílico acrilado, así como los acrilatos multi-funcionales, tales como los polioles acrilados, por ejemplo neopentil-glicol y pentaeritritol acrilados.

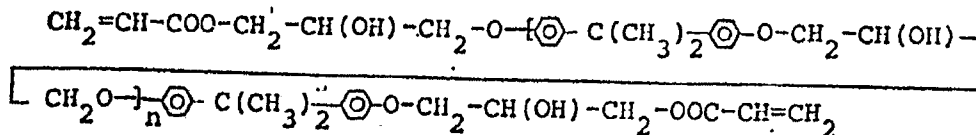
Las formulaciones foto-polimerizables preparadas de acuerdo con la invención son particularmente adecuadas para los recubrimientos ultravioleta curables, por ejemplo barnices de recubrimiento, y para tintas de impresión, por ejemplo tintas de impresión offset litográfico.

Para los campos de aplicación arriba mencionados, las formulaciones son de preferencia de forma resinosa, exentos de disolvente, o contienen un disolvente no-reactivo en una cantidad mínima (por ejemplo inferior al 1%). En lo que respecta a los sistemas multi-componentes, tales sistemas contienen un prepolímero o monómero de cadena larga reactivos y por lo menos un monómero de actividad reticuladora, seleccionándose el monómero reticulable preferiblemente de acuerdo con las propiedades del disolvente del mismo con el fin de proporcionar las características de viscosidad deseadas para las

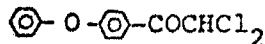


E J E M P L O 1

Con ayuda de una espátula se aplica sobre un papel estucado (papier couché) del órden de 3,5 g/m<sup>2</sup>, un sistema foto-polimerizable que consta de 60 g de un prepolímero de fórmula



de una viscosidad de aproximadamente 9.000 poise, a 77°C (véase la Patente estadounidense No. 3.713.864), de 35 g de tetra-acrilato de penta-eritritol y de 5 g de un foto-sinsibilizador de fórmula



y se efectúa el curado en un aparato U.V.-Mini-Cure a una velocidad de 71,6 m/min. De este modo, se obtiene una película brillante, no pegajosa.

Se procede tal como descrito anteriormente, pero utilizando, como foto-sensibilizador, los compuestos indicados en las Tablas 1 y 2 más adelante.

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

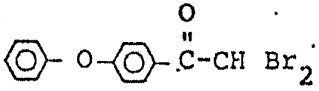
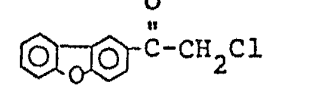
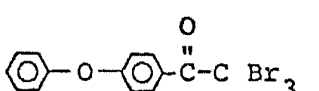
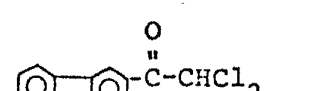
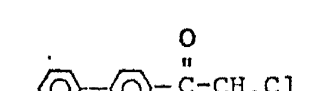
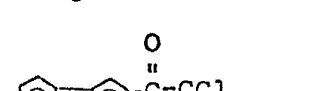
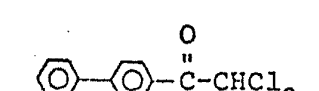
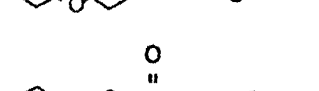
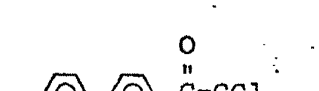
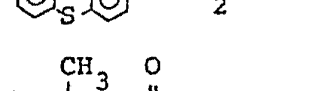
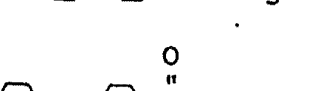
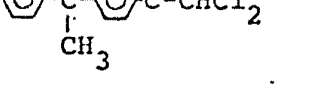
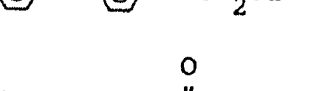
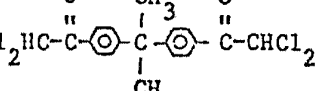
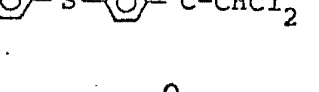
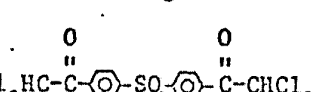
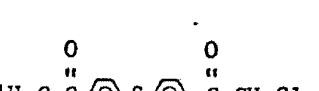
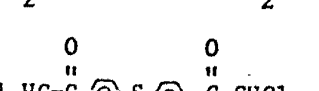
T A B L A 1

$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{R}_1\text{-C}_6\text{H}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-C} - \text{C(H)}_m(\text{Cl})_{3-m} \\  \text{R}_2  \end{array}  $			
Ej. No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	m
2	H	H	0
3	"	"	1
4	"	"	2
5	<u>n</u> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"	0
6	"	"	1
7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0
8	"	"	1
9	"	"	2
10	<u>n</u> -C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	"	0
11	"	"	1
12	"	"	2

TABLA 1 (continuación)

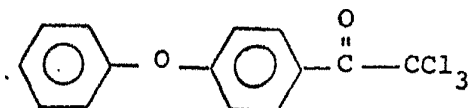
Ej. No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	n
13	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}(\text{H})_m(\text{Cl})_{3-m} \end{array}$	H	0
14	"	"	1
15	"	"	2
16	Cl	"	1
17	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \end{array}$	"	1
18	$\begin{array}{c} \text{Cl} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \text{---} \end{array}$	"	1
19	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array}$	"	1
20	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \text{---} \end{array}$	"	1
21	I	"	0
22	"	"	1

T A B L A 2

Ej. No.	Fórmula	Ej. No.	Fórmula
23		31	
24		32	
25		33	
26		34	
27		35	
28		36	
29		37	
30		38	
		39	
		40	

E J E M P L O 41

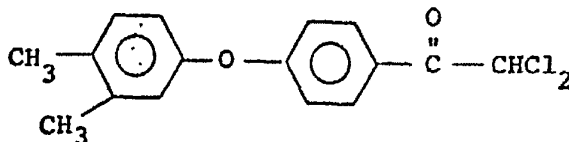
Sobre un papel "couché" se aplica un sistema foto-polimerizable que consta de 50 partes del derivado acrílico de aceite de semilla de lino epoxilado (2,9 grupos acrílicos por molécula por término medio), de 20 partes de diacrilato de neopentil-glicol, de 27 partes de acrilato de fenoxietilo y de 5 partes de un foto-sensibilizador de fórmula



La aplicación y el curado se efectúan tal como descrito en el Ejemplo 1.

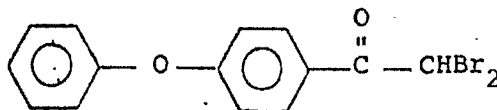
E J E M P L O 42

Se procede de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1, pero utilizando 100 partes de un sistema foto-polimerizable que consta de 67 partes de poliéster (producido a partir de anhídrido del ácido maléico, de anhídrido del ácido ftálico y de propano-1,2-diol), de 33 partes de estireno y de 3 partes de un foto-sensibilizador de fórmula

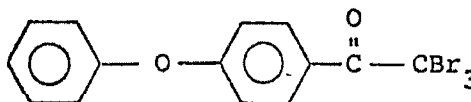


así como de 0,1 parte en peso de aceite de parafina.

Se repite el Ejemplo anterior utilizando los foto-sensibilizadores de las fórmulas

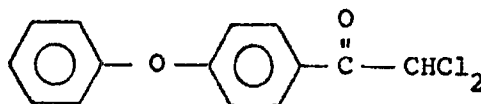


y



#### E J E M P L O 43

Un sistema polimerizable que consta de uretano acrilado modificado por poliéster puede producirse por reacción de un poliéster saturado que contiene un grupo hidroxilo (preparado a partir de ácido adípico, de etileno-glicol y de 1,6-hexano-diol) con el producto obtenido por reacción de di-isocianato de tolueno y de acrilato de β-hidroxietilo. 70 partes del sistema resultante se utilizan en asociación con 30 partes triacrilato de pentaeritritol y 3 partes del foto-sensibilizador de fórmula



de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1.

Se repite el Ejemplo anterior utilizando un poliéster sin saturar, producido a partir de anhídrido del ácido maléico, de

dietileno-glicol y de 1,3-butileno-glicol.

Los foto-sensibilizadores que figuran en los Ejemplos de 2 a 40 pueden utilizarse en analogía al procedimiento descrito en los Ejemplos 41 a 43.

Los compuestos utilizados en los Ejemplos precedentes pueden producirse de acuerdo con o en analogía al procedimiento descrito en los Ejemplos A y B siguientes.

#### EJEMPLO A

Se disuelven 17,0 g de éter difenílico y 11,3 g de cloruro de cloroacetilo en 200 cc de clorobenceno. A la solución así formada se añaden, por espacio de 2 horas, a temperatura ambiente y con agitación, 30 g de cloruro de aluminio, y se continúa agitando la mezcla de la reacción a 50° durante 4 horas. A continuación se enfría la mezcla y se le añaden 100 cc de ácido clorhídrico concentrado y 200 cc de agua helada. Se separa la fase orgánica, se la lava con agua, y el disolvente se separa por destilación. Después de un ulterior lavado, se obtiene el compuesto mencionado en el Ejemplo 3 de la Tabla 1, con un punto de fusión de 55° - 56°.

#### EJEMPLO B

Se disuelven, a 78°, 16,9 g de éter 4-tricloroacetil-difenílico en una mezcla que consta de 70 cc de ácido acético y de 7 cc de agua. A la solución así formada se añaden sucesivamente, siempre a 78°, 1,4 cc de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, 2,1 g de HIO<sub>3</sub> y 5,7 g de

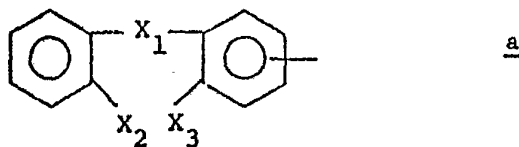


REIVINDICACIONES

Un procedimiento para la polimerización de un sistema foto-polimerizable, caracterizándose el procedimiento porque el citado sistema se someta a radiación con luz ultravioleta de una longitud de onda de 250-400 nm, en presencia de una cantidad foto-sensibilizadora de un compuesto de fórmula I,



en la que R significa un radical sin sustituir o sustituido de fórmula a,



en la que o bien  $X_1$  significa un enlace covalente directo o un radical de fórmula  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{SO}-$ ,  $-\text{SO}_2-$  o  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

y  $X_2$  y  $X_3$  significan, cada una, un átomo de hidrógeno,

o bien  $X_1$  significa un enlace covalente directo,

y  $X_2$  y  $X_3$  forman juntamente uno de los miembros de puente  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{SO}-$  o  $-\text{SO}_2-$ ,

Hal significa un átomo de cloro o de bromo,

y m es cero, 1 o 2,

cualquier sustituyente en el radical de fórmula a debiéndose seleccionar de modo tal que los compuestos de fórmula I resultantes presenten una absorción máxima de luz ultravioleta del orden de 250-400 nm.

2.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE UN SISTEMA FOTO-POLIMERIZABLE.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veinte páginas mecanografiadas.

Madrid 18 de septiembre 1975

BERNARDO LINGRIA

p.p.

