



ESPAÑA

10 ES	11 21	NUMERO 485415	10 AI
12		FECHA DE PRESENTACION 20 OCT. 1978	

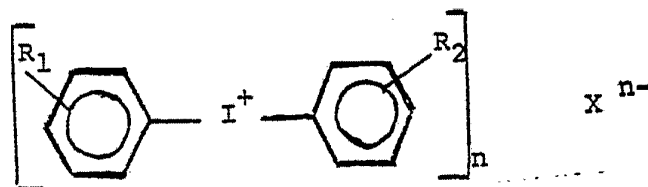
PATENTE DE INVENCION

Concedida al inventor o al descubridor
con arreglo a las disposiciones de la ley
de Patentes de Invención y a la Ley de
Protección de los Derechos de Propiedad Industrial
de España.

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
42235/78	27 de octubre de 1.978	Inglaterra
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	63 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO8F 2/50	
64 TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento para preparar composiciones fotopolimerizables		
71 SOLICITANTE (S)		
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra		
72 INVENTOR (ES)		
ANTHONY LEDWITH, ROBERT CLAYTON McGUINNESS.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.		

Esta invención se relaciona con la producción de composiciones fotopolimerizables, revestimientos y otros productos obtenidos por polimerización de las composiciones fotopolimerizables.

5 En la patente británica 1.539.192 se ha descrito y reivindicado inter alia una composición fotopolimerizable que comprende al menos un material fotopolimerizable con ácido o curable con ácido y, como fotosensibilizador, al menos una sal de iodonio de fórmula:



15 en la que n es 1 ó 2, R_1 y R_2 que pueden ser iguales o diferentes son cada uno un átomo de hidrógeno o halógeno, un grupo nitró o un grupo hidrocarburo o hidrocarburo sustituido o un grupo heterocíclico y X^{n-} es un anión derivado de un ácido que es capaz de polimerizar o curar al material polimerizable o curable con ácido. También se ha descrito la preparación de un material polimérico por exposición de la composición a radiación de una longitud de onda adecuada.

20 La patente británica 1.516.351 (General Electric Co) describe y reivindicada inter alia una composición curable que comprende:

(A) un monoepóxido, una resina epoxi o una mezcla de éstos, polimerizable a un estado de peso molecular elevado; y

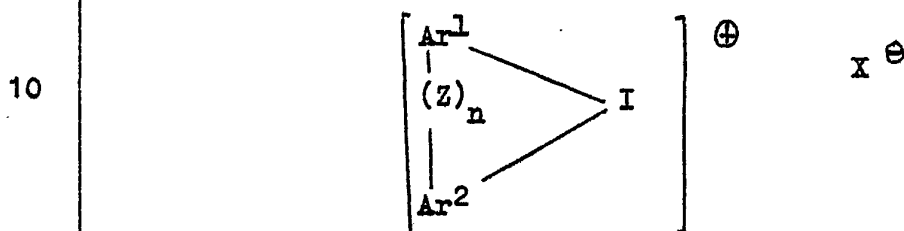
25 (B) una sal de halonio aromática sensible a la radiación, en una cantidad capaz de efectuar el curado de (A) por liberación de un catalizador de ácido de Lewis cuando se expone a energía

radiante.

La patente británica 1.491.539 (Minnesota Manufacturing and Mining Company) describe y reivindica inter alia una composición fotopolimerizable que comprende:

5 (a) un material orgánico que es catiónicamente polimerizable; y

(b) 0,5 a 30 partes en peso, por 100 partes en peso del material orgánico, de un fotoiniciador de sal compleja de iodonio aromática, de fórmula:



15 en la que Ar^1 y Ar^2 pueden ser iguales o diferentes y representan cada uno grupos aromáticos que tienen de 4 a 20 átomos de carbono y que son grupos fenilo, tienilo, furanilo o pirazolilo que pueden estar opcionalmente sustituidos o tener uno o mas

20 anillos benzo fusionados; Z es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, $\overset{\cdot}{\text{S}} = \overset{\cdot}{\text{O}}$, $\overset{\cdot}{\text{O}} = \overset{\cdot}{\text{O}}$, $\overset{\cdot}{\text{O}} = \overset{\cdot}{\text{S}} = \overset{\cdot}{\text{O}}$, $\text{R} - \overset{\cdot}{\text{N}}$, en donde R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior o un grupo acilo de ácido carboxílico, un enlace directo carbono-carbono ó $\text{R}^1 - \overset{\cdot}{\text{C}} - \text{R}^2$ en donde R^1 y R^2 son iguales o diferentes y representan un átomo

25 de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o un radical alqueno de 2 a 4 átomos de carbono; n es 0 ó 1; y X^- es un anión tetrafluorborato, hexafluorofosfato, hexafluorarsenato, hexacloroantimonato o hexafluorantimonato.

La patente británica 1.491.539 establece también en

25 la página 6, líneas 31-38, que las sales complejas de iodonio aromáticas definidas son de por sí fotosensibles solamente en

la gama ultravioleta del espectro, pero indica que las sales pueden sensibilizarse a la gama cercana a la UV y visible del espectro mediante sensibilizadores para los compuestos halogenados orgánicos fotolizables conocidos, como se describen en la patente USA 3.729.313. Se menciona que ejemplos de tales sensibilizadores pueden encontrarse en las categorías de aminas aromáticas, aminocetonas e hidrocarburos policíclicos aromáticos de color, pero la reivindicación 14 de la patente se refiere solo al uso de un colorante sensibilizante. La patente USA 3.729.313 se relaciona con una mezcla fotosensible que genera radicales libres tras la exposición a la luz. La mezcla comprende como componentes esenciales, un compuesto de diariliodonio y un sensibilizador para compuestos halogenados orgánicos fotolizables conocidos. Puesto que la patente USA 3.729.313 indica que los radicales libres se generan tras la exposición a la luz sólo cuando ambos componentes estan presentes en mezcla, debe entenderse que el componente sensibilizador no generará por si mismo radicales libres en cualquier grado importante tras la exposición a la luz ultravioleta o visible.

En un artículo de J.V.Crivello (quien es nombrado como inventor en la citada patente británica 1.516.351) titulado "Photoinitiated Cationic Polymerisation" (vease página 63 de "U.V. Curing : Science & Technology", 1978, publicado por Technology Marketing Corporation y editado por P.Pappas) se establece que las sales de diariliodonio y triarilsulfonio muestran cierto comportamiento paralelo con respecto a sus propiedades fotoquímicas. En particular, se indica que su fotólisis no es acelerada por iniciadores de radicales. Crivello indica también en la página 39 que debe desestimarse la posibilidad de que la fotólisis de sales de diariliodonio pudiera implicar una reacción en cade-

na de radicales.

5 Por tanto, resulta sorprendente que se haya encontrado ahora que pueda aumentarse la velocidad de polimerización de materiales polimerizables por un mecanismo catalizado con ácido en presencia de sales de diarilhalonio y que, en muchos casos, pueda prolongarse el espectro de longitud de onda de sensibilidad de las sales hacia la región visible cuando está presente, en una composición fotopolimerizable del tipo general descrito en las mencionadas patentes británicas, una sal de halonio foto
10 sensible y un material que bajo las condiciones de fotopolimerización rendirá por si mismo o por separación de hidrógeno de algún otro componente de la composición, una proporción importante de radicales libres. Este hallazgo es de particular importancia con respecto a la formulación de composiciones fotopolimerizables en donde está presente un componente que no toma
15 parte en el proceso de fotopolimerización pero que absorbe radiación en aquella misma región del espectro de longitud de onda que se requiere para la activación de la sal de halonio. Tales componentes incluyen, por ejemplo, pigmentos, particularmente dióxido de titanio, que absorbe radiación sustancialmente en la
20 región ultravioleta.

Según esta invención, se proporciona una composición fotopolimerizable capaz de polimerización por un mecanismo catalizado con ácido bajo la influencia de luz ultravioleta y/o
25 visible, que comprende los componentes:

(a) al menos un material capaz de polimerización mediante un mecanismo catalizado con ácido a un material polimérico de mayor peso molecular;

(b) una sal de halonio aromática fotosensible como aquí se define; y
30

(c) un material que, bajo las condiciones de fotopolimerización, rendirá una proporción importante de radicales libres como aquí se definen, bien (i) por disociación intramolecular o bien (ii) por separación de hidrógeno intramolecular en combinación con un componente de la composición distinto a la sal de halonio aromática fotosensible.

Dentro del término "polimerización por un mecanismo catalizado con ácido" se incluyen la polimerización por un mecanismo de adición catiónico catalizado con ácido y la polimerización por un mecanismo de condensación catalizado con ácido.

Preferiblemente, la composición fotopolimerizable contiene otro componente (d) que no toma parte directa en el proceso de fotopolimerización, pero que, cuando la composición se irradia para causar la polimerización, absorbe al menos parte de aquella irradiación a la cual sería sensible; en ausencia de dicho componente (d), la sal de halonio. Como tales materiales adecuados pueden mencionarse, por ejemplo, pigmentos y otros aditivos que pueden usarse, por ejemplo, en la formulación de pinturas, otros revestimientos superficiales y otros productos polimerizados. Un pigmento particularmente adecuado es el dióxido de titanio.

La definición del componente (c) no abarca a los sensibilizadores indicados en la página 6 de la patente británica 1.491.539 antes citada, la cual puede considerarse como de alcance limitado en relación con los sensibilizadores descritos en la patente USA 3.729.313. Igualmente, se considera que los sensibilizadores de la patente USA 3.729.313 serían incapaces de proporcionar radicales libres. Además, la definición del componente (c) no abarca a los colorantes orgánicos descritos por Crivello en la patente USA 4.026.705 para usarse en combinación

con sales de diarilhalonio. Aunque la patente USA 4.026.705 se refiere de hecho al uso de 4,4'-bisdimetilaminobenzofenona (Cetona de Michler) y 4,4'-bisdietilaminobenzofenona en combinación con una sal de diariliodonio, es evidente que tales materiales no están presentes para proporcionar una proporción importante de radicales libres de acuerdo con esta invención, siendo esto confirmado por la sentencia en la página 63 de "UV Curing: Science & Technology" (1978) anteriormente citado, por J.V. Crivello (quien es nombrado como inventor en la patente USA 4.026.705). Por otra parte, estas cetonas específicas no se incluyen dentro del alcance de la presente invención.

Para la formulación de una composición fotopolimerizable totalmente eficaz, el componente (c) es con preferencia de buena solubilidad en el material (a) a polimerizar. Se ha encontrado que la solubilidad de (c) en acetona es una guía general de utilidad para la solubilidad de (c) en (a) y que sobre esta base pueden seleccionarse utilmente los componentes preferidos (c). De este modo, es preferible que el componente (c) tenga una solubilidad en acetona superior al 2% en peso de (c) basado en el volumen de acetona.

También es preferible que el componente (c) de la composición fotopolimerizable sea uno que no proporcione un producto coloreado cuando se irradia en presencia de la sal de halonio. Puesto que las presentes composiciones encuentran una importante aplicación como revestimientos en los cuales el color o la ausencia de color debe controlarse estrechamente, es evidentemente importante que los productos de interacción, inducida por luz, entre el material polimerizable, la sal de halonio y el componente (c) no están intensamente coloreados y con preferencia están sustancialmente libres de color. Por tanto,

materiales inadecuados como componente (c) incluyen, por ejemplo, los derivados de benzofenona mencionados en la patente US 4.026.705 y otras aminas y compuestos de azufre.

5 Materiales adecuados como componente (c) que rendirán una proporción importante de radicales libres de utilidad en esta invención bajo las condiciones de polimerización a emplear, pueden determinarse por referencia a los siguientes artículos: A.Ledwith, Pure and Applied Chem., 49 431-441 (1977); Hutchinson & Ledwith, Adv. Polymer Science, 14, 49 (1974); y
10 "Free Radicals", volúmenes I y II, por J.K.Kochi (Wiley 1973). De este modo es preferible emplear como componente (c) los generadores convencionales de radicales libres fotosensibles que generan una proporción importante de radicales libres, tales como los descritos en estas referencias.

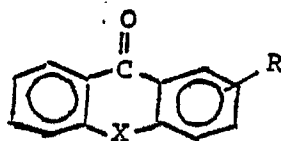
15 Otros materiales (c) rendirán en muchos casos radicales libres bajo diferentes condiciones de irradiación y evidentemente en la práctica de esta invención se podrá elegir normalmente aquel material que proporcione una importante proporción de radicales libres en el grado óptimo bajo cualquier
20 condición de irradiación elegida. Puede ser conveniente una irradiación en la parte ultravioleta y/o visible del espectro, por ejemplo, a una longitud de onda del orden de 200 a 380 nm para ultravioleta y del orden de 380 a 700 nm para la visible. Una ventaja particular de esta invención es que en muchos casos
25 pueden polimerizarse composiciones fotopolimerizables cuando se irradian con luz visible, es decir, en la gama de 380-700 nm.

 Materiales particularmente adecuados como componente (c) son los que tras la irradiación rendirán radicales libres fácilmente convertibles a los correspondientes carbocationes por
30 la sal de halonio. El radical libre a oxidar puede ser el resul

tante de la disociación, separación de hidrógeno o de cualquier otro mecanismo adecuado de formación de radicales.

Tipos de materiales particularmente adecuados que pueden usarse como componente (c) (i) de las composiciones foto
5 polimerizables, incluyen: benzoina; los alquiléteres de benzoina, por ejemplo, metiléter de benzoina y etiléter de benzoina; derivados de acetofenona, por ejemplo, alcoxiarilacetofenonas tales como 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona y 2,2-dietoxi-
10 acetofenona, y 1-fenil-1,2-propanodiona-2-O-benzoiloxima; y acetofenonas halogenadas tal como 2,2-dicloroacetofenona.

Tipos de materiales particularmente adecuados que pueden usarse como componente (c) (ii) incluyen: dicetonas aromáticas, por ejemplo, 9,10-fenantrenquinona, 9,10-antraquinona y bencilo y derivados de estas cetonas; benzofenona y sus
15 derivados; compuestos capaces de formar dirradicales tal como O-metilacetofenona; materiales de estructura:



en la que X es O, S, CH₂ o un enlace directo carbono-carbono, es decir, xantona, tioxantona, antrona y fluorenona respectivamente cuando R es H, y derivados de tales materiales, por
20 ejemplo, cuando R es halógeno, alquilo o alquilo sustituido, es decir, derivados tales como 2-isopropiltioxantona y 2-miltioxantona; y ciertos aldehidos aromáticos tal como piperonal de estructura:



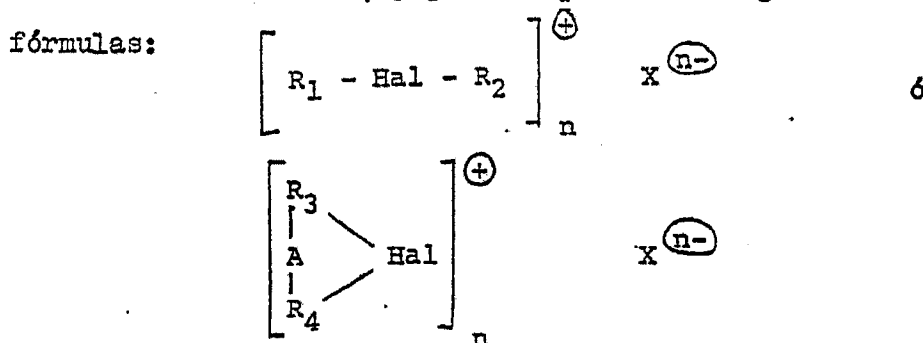
y sus derivados; y muchos materiales halogenados tales como los derivados de arilclorometilo y arilclorosulfonilo que se citan en la tabla II de la página 19 del libro antes mencionado editado por P.Pappas.

5 En el caso de los componentes (c) (ii), los mismos separarán normalmente hidrógeno de un donante de hidrógeno que está presente en la composición fotopolimerizable y éste será generalmente el material que ha de ser polimerizado. Sin embargo, otros componentes adecuados de una composición fotopolimerizable que pueden actuar como donantes de hidrógeno, incluyen 10 tetrahidrofurano, hidrocarburos y éteres e incluso el componente (c) mismo.

Materiales inadecuados como componente (c) (ii) incluyen aquellos que contiene grupos reactivos con carbocationes 15 orgánicos, por ejemplo, aminas y compuestos de azufre. Ejemplos de tales tipos inadecuados son 4,4'-dimetilaminobenzofenona (cetona de Michler) y 4,4'-dietilaminobenzofenona.

La cantidad de material (c) no es normalmente crítica pero en general será de 0,01 a 10%, con preferencia de 0,5% a 20 5%, en peso basado en el peso de material polimerizable en la composición. La cantidad óptima será normalmente de 0,5 a 3% en peso aproximadamente.

La sal de halonio aromática a emplear en las composiciones fotopolimerizables de esta invención, puede ser una sal 25 aromática de yodonio, una sal aromática de bromonio o una sal aromática de cloronio, y puede representarse por las siguientes fórmulas:



en donde Hal es un radical halógeno elegido entre Cl, Br e I; R_1 y R_2 son radicales orgánicos carbocíclicos aromáticos monovalentes o heterocíclicos aromáticos que contienen de 4 a 20 átomos de carbono, iguales o diferentes, opcionalmente sustituidos, R_3 y R_4 son radicales carbocíclicos aromáticos divalentes o heterocíclicos aromáticos que contienen de 4 a 20 átomos de carbono, iguales o diferentes, opcionalmente sustituidos, y que pueden estar enlazados directamente a través de un enlace carbono-carbono (cuando A es cero) o indirectamente enlazados cuando A es un heteroátomo o un grupo que contiene un heteroátomo o un radical alquilo o alqueniilo conteniendo de 4 a 20 átomos de carbono; n es 1 ó 2; y X es un anión derivado de un ácido que sea capaz de polimerizar el material (a) de la composición que es polimerizable por un mecanismo catalizado con ácido a un estado de mayor peso molecular.

Radicales adecuados R_1 , R_2 , R_3 y R_4 incluyen fenilo, tienilo, furanilo y pirazolilo.

Heteroátomos A adecuados son oxígeno y azufre y grupos A conteniendo heteroátomos adecuados son S=O, C=O, O=S=O y R-N.

Sustituyentes adecuados en los grupos R_1 , R_2 , R_3 y R_4 incluyen halógeno, nitro, alquilo, alcoxi, cicloalquilo, arilo, alcarilo, aralquilo, opcionalmente sustituidos, y grupos heterocíclicos sustituidos o insustituidos.

Sustituyentes particularmente adecuados son aquellos que prolongan la absorción del compuesto de halonio hacia la región visible, por ejemplo, grupos nitro.

El anión X^{n-} puede ser, por ejemplo, un ion complejo conteniendo halógeno. El ion complejo puede ser un halogenuro de un metal o un elemento metaloide, por ejemplo, un polihalu-

ro de boro, antimonio, fósforo, estaño, bismuto, arsénico o
hierro. Ejemplos de aniones adecuados son BF_4^- , SbCl_6^- , SbF_6^- ,
 SnCl_6^- , PF_6^- , AsF_6^- , FeCl_4^- , BiCl_5^- ó R_5SO_3^- , en donde R_5
5 es un radical hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 13 átomos
de carbono, un radical alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, de-
rivados halogenados de los mismos, o bien R_5 es fluor. Otros
aniones adecuados son ClO_4^- ó CF_3COO^- ó ArSO_3^- ó HSO_4^- ó NO_3^-
o el ion picrato.

10 Sales de halonio particularmente adecuadas son las
sales de iodonio. Sales de iodonio particularmente adecuadas
incluyen aquellas que se describen en la patente británica No.
1.539.192, por ejemplo:

15 hexafluorofosfato de 4,4'-dimetildifeniliodonio,
hexafluorofosfato de 3,3'-dinitrodifeniliodonio,
hexafluorar arsenato de 4,4'-diclorodifeniliodonio,
hexafluorantimonato de 4,4'-dimetoxidifeniliodonio.

La capacidad de una sal de halonio particular para
dar fragmentos capaces de polimerizar un material particular (a),
refleja la capacidad del correspondiente ácido protónico, es
20 decir, el ácido protónico que contiene el mismo anión que la
sal de halonio, para polimerizar dicho material. Si el ácido
protónico polimeriza el material, entonces la sal de halonio
que contiene el mismo anión también será capaz de proporcionar
fragmentos que polimericen al material. Así, la capacidad de
25 una sal de halonio particular para usarse con un material poli-
merizable particular, se determina fácilmente mezclando simple-
mente el correspondiente ácido protónico con el material.

Las sales de halonio usadas en esta invención son
normalmente sólidas a temperaturas ordinarias y generalmente
30 se incorporan en el material polimerizable (a) en forma de una

solución en algún líquido adecuado. Puede usarse cualquier diluyente líquido inerte en el cual la sal de halonio sea suficientemente soluble y ejemplos de diluyentes adecuados son los hidrocarburos halogenados, por ejemplo, cloruro de metileno, cetonas, por ejemplo, acetona. Se prefiere el uso de un diluyente líquido de bajo punto de ebullición, por ejemplo, por debajo de 150°C, con el fin de facilitar la separación del diluyente de la composición. La cantidad usada de diluyente no es crítica, pero con preferencia es justamente suficiente para disolver la cantidad adecuada de la sal de halonio. Después de la incorporación de la sal de halonio en la composición, el diluyente puede separarse, si se desea, antes de irradiar la composición. La separación del diluyente antes de la irradiación de la composición, puede ser conveniente en los casos en donde el diluyente es un disolvente para el material polimerizable. En el caso en donde el material es o contiene un monómero, la sal de halonio puede ser soluble en el material y puede no ser necesario el empleo de un diluyente.

La cantidad de sal de halonio no es crítica pero en general será de 0,01 a 10% y con preferencia de 0,5 a 5% en peso, basado en el peso de material polimerizable en la composición. En general, si se aumenta la cantidad de sal de halonio, se aumentará la velocidad de polimerización o curado, aunque en la práctica se lograrán pocas ventajas al usar una cantidad superior al 10% en peso.

Con preferencia la sal de halonio deberá ser soluble en el material polimerizable (a) en el cual ha de incorporarse y la solubilidad de una sal de halonio particular en el material puede limitar la cantidad de dicha sal que puede incorporarse (vease mas arriba). La reacción de polimerización ini-

ciada por irradiación de la composición, es exotérmica y el uso de una cantidad demasiado grande de la sal de halonio puede traducirse en una subida muy rápida de la temperatura y en pérdida del control sobre las condiciones de reacción. La cantidad
5 óptima de la sal de halonio será normalmente de 3 a 5% en peso aproximadamente, pero dependerá de la sal particular y del material polimerizable empleados y de la fuente de radiación, y puede determinarse por simple experimentación.

10 En general, la polimerización o curado de la composición procede fácilmente cuando la composición es irradiada a temperatura ambiente, aunque la reacción es exotérmica y puede venir acompañada de una subida de temperatura de la composición. La velocidad de polimerización o curado en general puede aumentarse por irradiación de la composición a una temperatura alta.

15 La presente invención proporciona así un método para producir una composición polimérica que consiste en irradiar con luz ultravioleta y/o visible una composición fotopolimerizable como antes se ha descrito. La invención proporciona también revestimientos y composiciones poliméricas cuando son producidos por este método.

20 Composiciones fotopolimerizables particularmente útiles de acuerdo con la invención, son aquellas que han de aplicarse como revestimientos a superficies y que con preferencia están pigmentadas. Las composiciones que comprenden combinaciones de componentes (b) y (c) los cuales juntos efectúan la polimerización tras irradiación por luz casi ultravioleta y/o visible, son menos dañadas por la absorción de luz ultravioleta por ciertos pigmentos, especialmente dióxido de titanio, el cual puede estar contenido en la composición.

30 El material fotopolimerizable (a) capaz de polimeri-

zación por un mecanismo catalizado con ácido a un material polimérico de mayor peso molecular, es de muy amplio alcance. Evidentemente, la elección de dicho material estará limitada en un grado que depende de la naturaleza de la sal aromática de halonio (b) y de la naturaleza del material (c) y también de la naturaleza de la luz ultravioleta y/o visible con la cual se irradia el material fotopolimerizable. Como ya se ha indicado, una ventaja de las composiciones de esta invención es que pueden ser sensibles a la luz visible y, por tanto, pueden polimerizarse tras la irradiación con la misma.

El término "material polimerizable" incluye también materiales curables, por ejemplo, materiales que son ya de alto peso molecular y que son reticulados por el proceso de esta invención. Pueden usarse mezclas de materiales polimerizables o curables (a) y también mezclas de uno o mas materiales polimerizables o curables (a) con resinas que no son polimerizables por un mecanismo catalizado con ácido, por ejemplo, resinas alquídicas. Pueden emplearse materiales que contienen grupos cíclicos polimerizables, especialmente éteres cíclicos, por ejemplo, lactonas y acroleína tetramera y en particular epóxidos y episulfuros y polímeros de los mismos conteniendo grupos cíclicos polimerizables. Son adecuados los epóxidos y episulfuros que contiene de 2 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, los epóxidos cicloalifáticos, óxido de etileno, sulfuro de etileno, óxido de propileno y sulfuro de propileno, y también los compuestos que contienen dos o mas grupos epóxido o episulfuro. Pueden usarse resinas epoxi y de episulfuro, por ejemplo, las resinas epoxi normalmente conocidas como resinas epoxi Araldite. Otras resinas curables por un mecanismo catalizado con ácido que pueden ser usadas, incluyen resinas fenólicas, por ejemplo,

resinas de fenol/formaldehído, aminoplastos por ejemplo resinas de urea/formaldehído y melamina/formaldehído, compuestos de metilol, metiloléteres de amidas de ácidos policarboxílicos, por ejemplo, derivados de amidas de ácidos poliacrílico y polimetacrílico, resinas alquídicas conteniendo grupos uretano y resinas conteniendo ésteres de ácido carbónico de N-metilolamidas. También pueden usarse materiales etilénicamente insaturados polimerizables o curables con ácidos, por ejemplo, vinilcarbazol, viniléteres y diceteno (el cual es etilénicamente insaturado y una lactona). Se incluyen los materiales resinosos que contienen agentes reticulantes que pueden ser curados por ácidos.

Con preferencia, las composiciones polimerizables de esta invención no contienen ninguna proporción importante de material que sea polimerizable por radicales libres, por ejemplo, materiales etilénicamente insaturados polimerizables por radicales, puesto que la intención de la presente invención es que la importante proporción de radicales libres que se genera por el material (c) tras la radiación, aunque capaz de polimerizar tales materiales, se utilice en la mayor medida para promover la polimerización catalizada con ácido.

Las composiciones de la invención pueden usarse en cualquiera de las aplicaciones en las cuales se emplean normalmente los materiales polimerizables por un mecanismo catalizado con ácido, a condición de que, si la composición ha de polimerizarse o curarse in situ, sea posible la irradiación de la composición. Así, las composiciones pueden usarse, por ejemplo, para formar revestimientos superficiales sobre diversos sustratos, por ejemplo, madera, papel, metales y textiles, y en tintas de impresión. Pueden emplearse como adhesivos en aplicaciones en donde puedan someterse in situ a radiación, por ejemplo, en la

formación de laminados en donde una o ambas láminas sean permeables a la radiación, por ejemplo, láminas de cristal y algunas láminas de plástico. Las composiciones tienen la propiedad de que solo aquellas regiones contactadas por la radiación son polimerizadas o curadas, de manera que pueden usarse, por ejemplo, en la producción de artículos decorativos que tienen una superficie curvada por exposición de partes de la superficie a la radiación, para curar aquellas partes, y ulterior separación del material sin curar de la superficie. De este modo, pueden emplearse, por ejemplo, en la producción de placas de impresión y circuitos impresos.

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos en los cuales las partes y porcentajes se ofrecen en peso.

EJEMPLO 1

Una serie de composiciones conteniendo cada una 3 partes de hexafluorofosfato de 4,4'-dimetildifeniliodonio en 100 partes de 3,4-epoxi-ciclohexilmetil-3,4-epoxi-ciclohexil-carboxilato (suministrado al comercio por Union Carbide como "ERL 4221"), se mezclan cada una con 1 parte de uno de los aditivos indicados a continuación y se revisten sobre placas de cristal como películas de 25 micras de espesor. Estas películas se irradian usando una lámpara Thorn Graph-X de 400 w que emite radiación en la gama de longitud de onda de 330 a 500 nm, pero predominantemente en la región visible a una distancia 101,6 mm de la lámpara y se determina el tiempo necesario para curar la película y formar revestimientos claros, duros y libres de adherencia. Las películas no pudieron separarse por frotado con acetona después de 100 frotados dobles.

	<u>Aditivo</u>	<u>Tiempo de curado (segundos)</u>
	Ninguno	superior a 1500
	2-isopropiltioxantona	30
	Tioxantona	30
5	Fenantraquinona	30
	Piperonal	60
	antrona	200
	tetra-acetil-riboflavina	300
	antraquinona	960
10	2-terc-butyl-antraquinona	630

La 2-isopropiltioxantona tiene una solubilidad en acetona de 30% p/v mientras que la 2-clorotioxantona, antraquinona y 2-terc-butylantraquinona tienen una solubilidad inferior al 3% p/v.

15

EJEMPLO 2

Una mezcla que contiene 3 partes de hexafluorofosfato de 3,3'-dinitrodifeniliodonio y 1 parte de isopropiltioxantona en 100 partes del material epoxi usado en el ejemplo 1 ("EPL 4221" Union Carbide), se reviste sobre una placa de cristal para formar una película de 25 micras de espesor. Cuando se irradia esta película, a una distancia de 101,6 mm usando una lámpara Thorn Graph-X de 400 w, se obtiene, después de 20 segundos, un revestimiento claro, duro y libre de adherencia. Una mezcla similar que no contenía isopropiltioxantona tenía todavía adherencia después de 700 segundos de irradiación.

20

25

EJEMPLO 3

Se prepara una solución de 3 partes de hexafluorofosfato de 4,4'-dimetildifeniliodonio en 100 partes de diglicidiléter de bisfenol A (suministrado al comercio como "GY250" por Ciba-Geigy). A esta solución se añade luego 1 parte de uno de

30

5 los compuestos indicados mas abajo y se efectua también un experimento de control. Se esparcen películas de 25 micras de espesor sobre cristal y se irradian, usando una lámpara Thorn graph-X de 400 w, a una distancia de 101,6 mm. Se determina el tiempo necesario para la formación de películas claras, duras y libres de adherencia.

	<u>Aditivo</u>	<u>Tiempo de curado (segs.)</u>
	Ninguno	520
	Isopropiltioxantona	40
10	Bencilo	200
	2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona	180

EJEMPLO 4

15 Se prepara una solución que contiene 1 parte de hexafluorfosfato de 4,4'-dimetildifeniliodonio en 100 partes de "GY250" (Ciba-Geigy) como se ha usado en el ejemplo 3. A esta solución se añaden 0,5 partes de uno de los compuestos indicados mas abajo. Se examinan los otros compuestos y se realiza un control con tres soluciones similares. Se esparcen sobre
 20 cristal películas de 25 micras de espesor y se exponen a radiación predominantemente violeta mediante paso por debajo de una lámpara de vapor de mercurio de presión media de 200 w/25,4 mm lineales a una velocidad de 6 metros por minuto. El número de pasos necesarios para producir una película dura y libre de adherencias, es el siguiente:

	<u>Aditivo</u>	<u>Número de pasos</u>
25	Ninguno	5
	Benzofenona	3
	2,2-dimetoxi-2-fenil-acetofenona	3
	Benzoinisopropiléter	4

EJEMPLO 5

Se prepara una formulación de revestimiento que comprende 12% en volumen de dióxido de titanio rutilo dispersado en 100 partes de un diglicidiléter de bisfenol A (suministrado al comercio como "DER 331" por Dow Chemicals). Se añaden luego a esta formulación 3 partes de hexafluorofosfato de 4,4'-dimetildifeniliodonio y 1 parte de isopropiltioxantona.

Una película de 12 micras de espesor se convierte a un revestimiento blanco brillante, duro y libre de adherencia, después de 3 pasos a 6 metros/minuto por debajo de una lámpara de vapor de mercurio de presión medio de 200 w/25,4 mm lineales como en el ejemplo 4, proporcionando predominantemente radiación ultravioleta pero también una proporción de radiación en la región visible del espectro de longitud de onda.

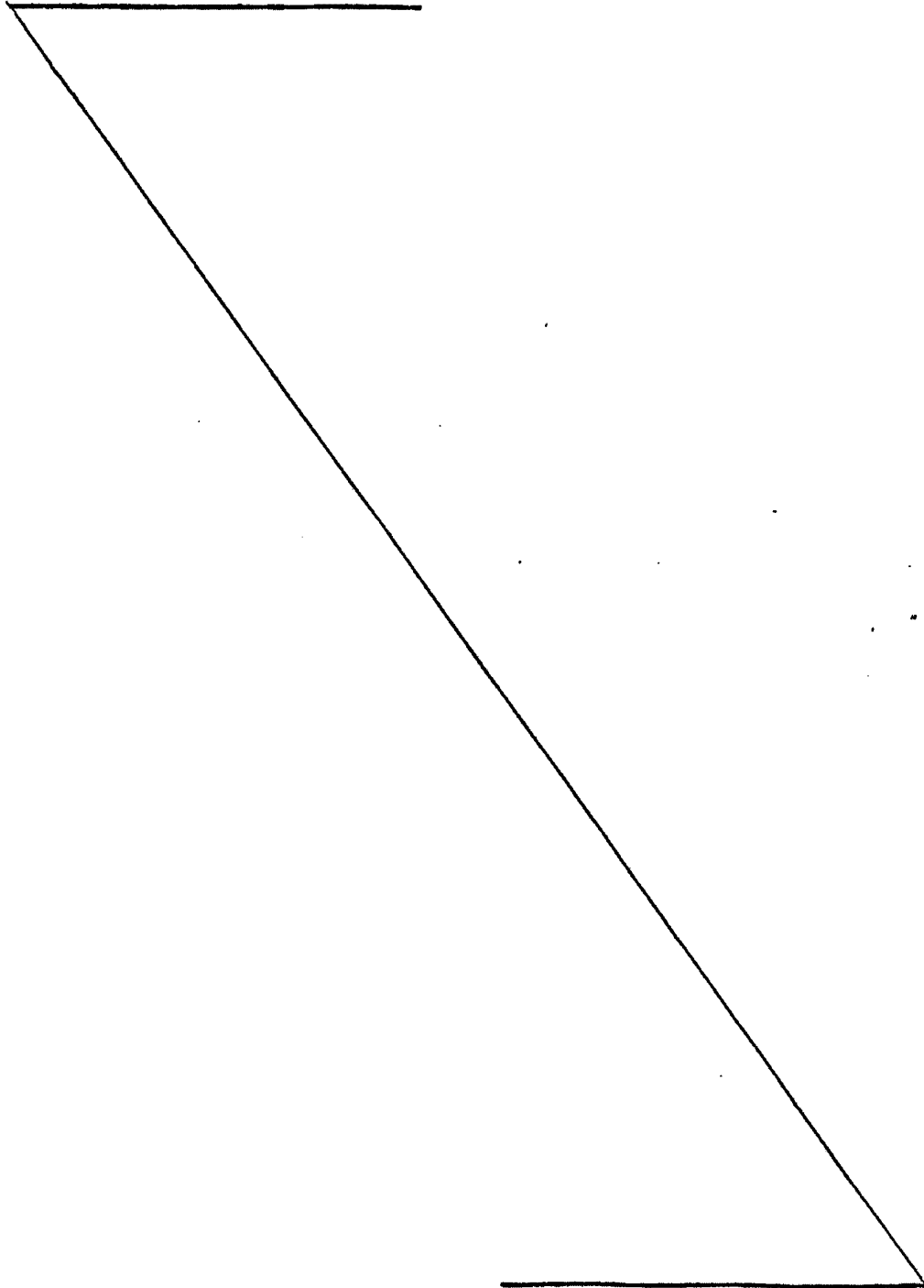
EJEMPLO 6

Se prepara una solución de 1 parte de hexafluoroantimonato de 4,4'-dimetildifeniliodonio en 100 partes del epóxido comercial "ERL 4221". A esta solución se añaden 3 partes de 2-isopropiltioxantona y la mezcla se aplica como un revestimiento a cristal y se irradia como en el ejemplo 3. Después de 15 segundos, se obtiene una película clara, dura, libre de adherencia, mientras que en ausencia de la isopropiltioxantona el revestimiento permanece adherente después de varios minutos.

Cuando la 2-isopropiltioxantona se reemplaza por 0,5 partes de 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona y sólo se usa 1 parte de la misma sal de iodonio, se obtiene un revestimiento libre de adherencia después de 4 minutos 50 segundos. Cuando no está presente fuente alguna de radicales libres, el revestimiento se encuentra todavía sin curar después de 6 minutos.

Descrita suficientemente la naturaleza de la invención

asi como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

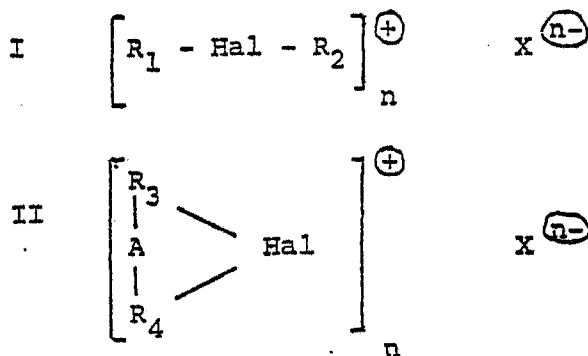
1.- Procedimiento para preparar composiciones foto-
polimerizables, capaces de polimerización mediante un mecanismo
catalizado con ácido bajo la influencia de luz ultravioleta y/o
visible, caracterizado porque comprende poner en contacto:

(a) al menos un material capaz de polimerización mediante un
mecanismo catalizado con ácido a un material polimérico de mayor
peso molecular;

(b) una sal de halonio aromática fotosensible como aquí se
define; y

(c) un material que, bajo las condiciones de fotopolimeri-
zación, rendirá una proporción importante de radicales libres
como aquí se definen, bien (i) por disociación intramoleculer
o bien (ii) por separación de hidrógeno intramoleculer en com-
binación con un componente de la composición distinto a la sal
de halonio aromática fotosensible.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque la sal de halonio aromática fotosensible se
representa por las fórmulas:



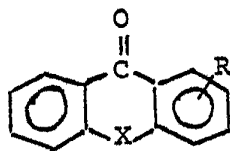
en donde Hal es un radical halógeno elegido entre Cl, Br e I;
R₁ y R₂ son radicales orgánicos carbocíclicos aromáticos mono-
valentes o heterocíclicos aromáticos que contienen de 4 a 20
átomos de carbono, iguales o diferentes, opcionalmente sustitui

dos, R_3 y R_4 son radicales carbocíclicos aromáticos divalentes o heterocíclicos aromáticos que contienen de 4 a 20 átomos de carbono, iguales o diferentes, opcionalmente sustituidos, y que pueden estar enlazados directamente a través de un enlace carbono-carbono (cuando A es cero) o indirectamente enlazados cuando A es un heteroátomo o un grupo que contiene un heteroátomo o un radical alquilo o alqueniilo conteniendo de 4 a 20 átomos de carbono; n es 1 ó 2; y X es un anión derivado de un ácido que sea capaz de polimerizar el material (a) de la composición que es polimerizable por un mecanismo catalizado con ácido a un estado de mayor peso molecular.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la sal de halonio aromática fotosensible es una sal de iodonio.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado porque X^{n-} se elige entre BF_4^- , $SbCl_6^-$, SbF_6^- , $SnCl_6^-$, PF_6^- , AsF_6^- , $FeCl_4^-$, $BiCl_5^-$ ó $R_5SO_3^-$, en donde R_5 es un radical hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 13 átomos de carbono, un radical alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, derivados halogenados de los mismos, o bien R_5 es fluor.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el componente (c)(i) se elige entre benzoina y alquiléteres de benzoina; alcoxiarilacetofenonas; y acetofenonas halogenadas; y el componente (c)(ii) se elige entre dicetonas aromáticas y derivados de las mismas; benzofenona y sus derivados; materiales de estructura:



en la que X es O, S, CH₂ o un enlace directo carbono-carbono y sus derivados en donde R es halógeno, alquilo o alquilo sustituido.

5 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el componente (c) se pone en contacto en una cantidad de 0,01 a 10% en peso, basado en el peso total de la composición.

10 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el material (a) capaz de polimerización a un estado de mayor peso molecular, se elige entre epóxidos, episulfuros y otros éteres cíclicos y tioeteres; resinas epoxi; resinas de episulfuros; viniléteres; resinas fenólicas; y aminoplastos.

15 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la composición resultante está sustancialmente libre de material polimerizable por radicales libres.

20 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se pone en contacto otro componente (d) que no toma parte en el proceso de polimerización pero que, cuando la composición se irradia con luz ultravioleta y/o visible, absorbe al menos parte de dicha radiación a la cual sería sensible la sal de halonio en ausencia de dicho componente (d).

25 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque como componente (d) se pone en contacto un pigmento.

30 11.- Procedimiento para preparar composiciones fotopolimerizables, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 24 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 26 OCT. 1979

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. M. GOMEZ ACEBO Y PONCE
D. D. Firmado: J. Suarez 