



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

| | |
|---------------------------|------------------------|
| DOMANDA NUMERO | 101995900462405 |
| Data Deposito | 01/09/1995 |
| Data Pubblicazione | 01/03/1997 |

| | |
|-------------------------------|-----------|
| Priorità | 2691/94-0 |
| Nazione Priorità | CH |
| Data Deposito Priorità | |

| Sezione | Classe | Sottoclasse | Gruppo | Sottogruppo |
|----------------|---------------|--------------------|---------------|--------------------|
| C | 08 | F | | |

Titolo

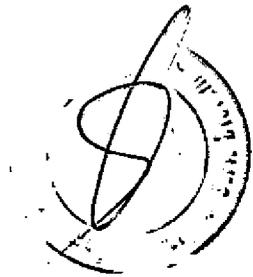
| |
|--|
| BISACILFOSFINOSSIDI ALCOSSIFENIL-SOSTITUITI_E LORO USO QUALI INIZIATORI IN COMPOSIZIONI FOTOPOLIMERIZZABILI |
|--|

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale

a nome: CIBA-GEIGY AG

di nazionalità: svizzera

con sede in: BASILEA (Svizzera)



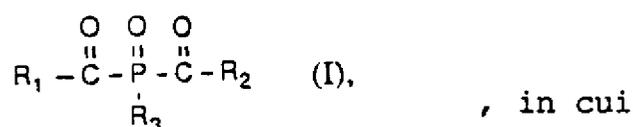
L'invenzione riguarda composti di bisacilfosfinossidi alcossifenil-sostituiti, riguarda composizioni contenenti questi composti e l'impiego dei composti come fotoiniziatori per la fotopolimerizzazione di composti etilenicamente insaturi.

Composti di bisacilfosfinossidi sono noti come fotoiniziatori. Tali composti sono descritti per esempio in GB-A 2259704 e in US-A 4792632 e in US-A 4868091: Tra gli altri, nei suddetti brevetti, sono descritti il bis(2,6-diclorobenzoil)-4-etossifenilfosfinossido e il bis(2,6-diclorobenzoil)-2,4-dimetossifenilfosfinossido. Da EP-A 446 175 sono note miscele di fotoiniziatori costituite da monoacilfosfinossidi e da bisacilfosfinossidi con α -idrossichetoni e con benzofenoni. Tra gli altri è descritto il bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-4-metossifenilfosfinossido come possibile componente acilfosfinossido in una di tali miscele.

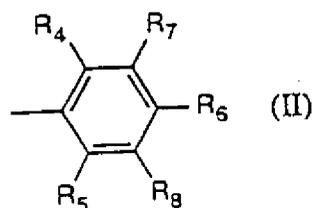
Nella tecnica, per l'ampio settore di applicazione di fotoiniziatori, sussiste inoltre la necessi-

tà di fotoiniziatori reattivi, stabili alla conservazione e all'idrolisi, dotati di buone proprietà di indurimento delle superfici.

Si è ora trovato che queste proprietà sono presenti nei composti di formula I



R_1 e R_2 sono uguali oppure diversi e rappresentano un radicale di formula II

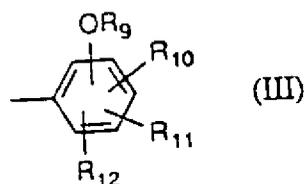


in cui

R_4 e R_5 indipendentemente l'uno dall'altro indicano C_1 - C_{12} -alchile oppure C_1 - C_{12} -alcossi e

R_6 , R_7 e R_8 indipendentemente l'uno dall'altro indicano idrogeno, C_1 - C_{12} -alchile, C_1 - C_{12} -alcossi oppure alogeno,

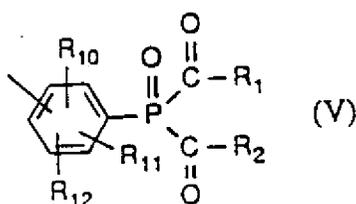
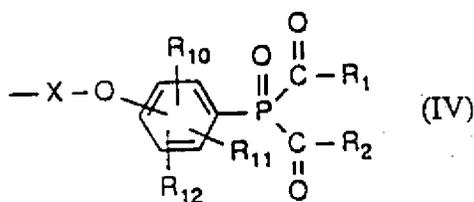
R_3 rappresenta un radicale di formula III



in cui

R_9 è C_1 - C_{20} -alchile, C_2 - C_{20} -alchile, che è interrotto

da O, C₁-C₄-alchile sostituito con C₂-C₁₂-alchenossi, C₁-C₂₀-alchile sostituito con alogeno, C₅-C₆-cicloalchile, fenile non sostituito oppure sostituito con 1-4 gruppi C₁-C₄-alchilici e/o gruppi C₁-C₄-alcossilici, naftile non sostituito oppure sostituito con 1-4 gruppi C₁-C₄-alchilici e/o C₁-C₄-alcossilici, fenil-C₁-C₅-alchile non sostituito oppure sostituito sull'anello fenilico con 1-4 gruppi C₁-C₄-alchilici e/o gruppi C₁-C₄-alcossilici, C₂-C₁₂-alchenile, -CF₃ oppure $-\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2$, oppure R₉ indica un radicale di formula IV oppure V



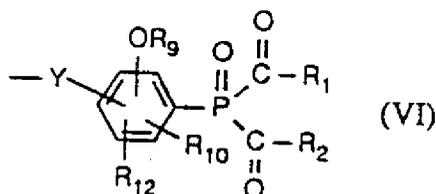
in cui

R₁ e R₂ hanno il significato indicato sopra,

X è C₁-C₁₆-alchilene non sostituito oppure sostituito con -OR₁₃, C₂-C₂₀-alchilene interrotto da O, C₄-C₁₂-alchenilene oppure xililene,

R_{10} è idrogeno, C_1-C_{20} -alchile, C_2-C_{18} -alchile interrotto da O, C_2-C_{12} -alchenile, ciclopentile, cicloesile, fenile non sostituito oppure sostituito con 1 oppure 2 gruppi C_1-C_4 -alchilici o/e C_1-C_4 -alcossilici, oppure è $-OR_9$,

R_{11} è idrogeno, C_1-C_{20} -alchile, C_2-C_{18} -alchile interrotto da O, C_2-C_{12} -alchenile, ciclopentile, cicloesile, fenile non sostituito oppure sostituito con 1 oppure 2 gruppi C_1-C_4 -alchilici o/e C_1-C_4 -alcossilici oppure rappresenta $-OR_9$ oppure rappresenta un radicale di formula VI



oppure

R_9 e R_{11} nella formula III, insieme, indicano

$-CH_2CR_{14}R_{15}-$ oppure $-C(CH_3)_2CH=CH-$,

oppure

R_{10} e R_{11} , insieme con gli atomi ai quali sono legati, formano un anello del benzolo che è non sostituito oppure è sostituito con 1 oppure 2 gruppi C_1-C_4 -alchilici e/o C_1-C_4 -alcossilici,

R_{12} rappresenta idrogeno oppure $-OR_9$,

R_{13} indica C_1-C_8 -alchile,

R_{14} e R_{15} indipendentemente l'uno dall'altro indicano idrogeno, C_1-C_8 -alchile, fenile oppure $-CH_2OR_{13}$, oppure R_{14} e R_{15} , insieme con l'atomo di carbonio al quale sono legati, formano un anello C_5-C_6 -cicloalchilico,

Y indica un legame semplice, $-CR_{16}R_{17}-$, $-NR_{18}-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-(CH_2)_m-$ oppure $-CH=CH-$,

R_{16} indica idrogeno, metile oppure etile,

R_{17} è idrogeno oppure C_1-C_4 -alchile,

R_{18} indica idrogeno, C_1-C_{12} -alchile oppure fenile e

m indica un numero compreso tra 2 e 12,

con la condizione che, quando il radicale $-OR_9$, nella formula III si trova nella posizione-p dell'anello fenilico e R_9 indica metile, almeno uno dei radicali R_{10} , R_{11} e R_{12} non è idrogeno.

R_4 , R_5 , R_6 , R_7 e R_8 , come C_1-C_{12} -alchile, sono radicali lineari oppure ramificati e indicano per esempio metile, etile, propile, isopropile, n-butile, sec.-butile, iso-butile, terz.-butile, pentile, esile, eptile, 2,4,4-trimetilpentile, 2-etilesile, ottile, nonile, decile oppure dodecile. Per esempio, R_4 , R_5 , R_6 , R_7 e R_8 sono C_1-C_8 -alchile, in particolare C_1-C_4 -alchile.

R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , come C_1-C_{12} -alcossi sono radicali lineari oppure ramificati e indicano per esem-

pio metossi, etossi, propossi, isopropossi, n-butilossi, sec.-butilossi, iso-butilossi, terz.-butilossi, pentilossi, esilossi, eptilossi, 2,4,4-trimetilpentilossi, 2-etilesilossi, ottilossi, nonilossi, decilossi oppure dodecilossi, in particolare metossi, etossi, propossi, isopropossi, n-butilossi, sec.-butilossi, iso-butilossi, terz.-butilossi, preferibilmente metossi.

Alogeno indica fluoro, cloro, bromo e iodio, in particolare cloro e bromo, preferibilmente cloro.

Sostituenti C₁-C₄-alcossi sono per esempio metossi, etossi, propossi oppure butossi, in particolare metossi.

R₉ , R₁₀ e R₁₁ , come C₁-C₂₀-alchile, sono lineari oppure ramificati e indicano per esempio metile, etile, propile, isopropile, n-butile, sec.-butile, isobutile, terz.-butile, pentile, esile, eptile, 2,4,4-trimetilpentile, 2-etilesile, ottile, nonile, decile, dodecile, tetradecile, eptadecile, ottadecile, nonadecile oppure eicosile. Per esempio, R₉ è C₁-C₁₈-alchile, in particolare C₁-C₁₂-alchile, preferibilmente C₃-C₁₂-alchile, per esempio C₄-C₁₂-alchile. Preferibilmente, R₉ è metile oppure isopropile.

Se C₁-C₂₀-alchile è monosostituito oppure pluri-sostituito con alogeno, per esempio 1-3 oppure 1 op-

pure 2 sostituenti alogeno sono situati sul radicale alchile.

R_9 , come C_2-C_{20} -alchile, che è interrotto una volta oppure più volte da O è, per esempio, interrotto 1-9 volte, per esempio 1-7 volte oppure 1 volta oppure 2 volte con O. Esempi di tali radicali sono C_1-C_8 -alcossi lineare oppure ramificato, per esempio metossi, etossi, propossi, isopropossi, n-butilossi, sec.-butilossi, iso-butilossi, terz-butilossi, pentilossi, esilossi, eptilossi, 2,4,4-trimetilpentilossi, 2-etilesilossi, ottilossi, oppure $-CH_2CH_2-O-CH_3$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$, $-[CH_2CH_2O]_y-CH_3$, con $y = 1-9$, $-(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_3$ oppure $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$.

Sostituenti C_2-C_{12} -alchenossi su R_9 come C_1-C_4 -alchile sono per esempio etenilossi, propen-(2)-ilossi, 2-metilpropen-(2)-ilossi, 1,1-dimetilpropen-(2)-ilossi, buten-(1)-ilossi, buten-(2)-ilossi, buten-(3)-ilossi, esen-(5)-ilossi, otten-(7)-ilossi, decen(9)-ilossi oppure dodecen-(11)-ilossi, in particolare propen-(2)-ilossi.

R_9 , come C_5-C_6 -cicloalchile è ciclopentile oppure cicloesile, in particolare è cicloesile.

R_9 , come fenile oppure naftile sostituito, è monosostituito fino a tetrasostituito, per esempio è monosostituito, bisostituito oppure trisostituito, in

particolare è bisostituito oppure trisostituito.

R_9 , come fenile oppure naftile sostituito è sostituito per esempio con C_1-C_4 -alchile lineare oppure ramificato come metile, etile, n-propile, i-propile, n-butile, i-butile, s-butile oppure t-butile oppure è sostituito con C_1-C_4 -alcossi lineare oppure ramificato come metossi, etossi, n-propossi, i-propossi, n-butossi, t-butossi, s-butossi oppure t-butossi.

Sostituenti preferiti per R_9 come fenile oppure come naftile sono in particolare metile e metossi.

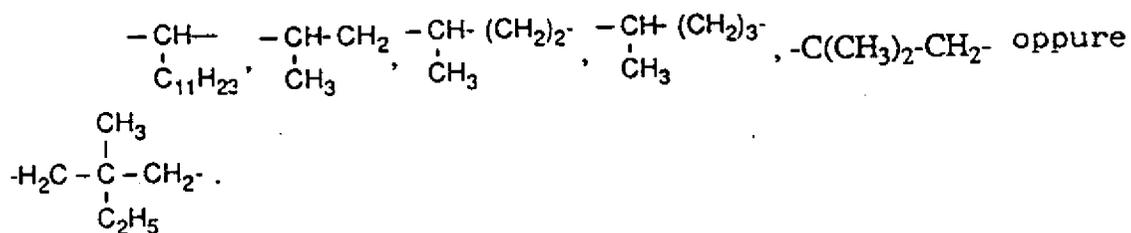
R_9 , come fenil- C_1-C_5 -alchile indica per esempio benzile, feniletile, α -metilbenzile, fenilpentile oppure α,α -dimetilbenzile, in particolare benzile.

Fenil- C_1-C_5 -alchile sostituito è monosostituito fino a tetrasostituito per esempio monosostituito, bisostituito oppure trisostituito, in particolare bisostituito oppure trisostituito sull'anello fenilico. Corrispondenti sostituenti C_1-C_4 -alchilici oppure C_1-C_4 -alcossilici sono lineari oppure ramificati, per esempio metile, etile, propile, n-butile, t-butile, in particolare metile, metossi, etossi, propossi oppure butossi, in particolare metossi.

R_9 , R_{10} e R_{11} , come C_2-C_{12} -alchenile, possono essere mono-insaturi oppure pluri-insaturi e sono per esempio allile, metallile, 1,1-dimetilallile, 1-

butenile, 3-butenile, 2-butenile, 1,3-pentadienile, 5-esenile, 7-ottenile oppure 8-nonenile, in particolare allile.

X come C₁-C₁₆-alchilene è alchilene lineare oppure ramificato per esempio metilene, etilene, propilene, 1-metiletilene, 1,1-dimetiletilene, butilene, 1-metilpropilene, 2-metilpropilene, pentilene, esilene, eptilene, ottilene, nonilene, decilene, dodecilene, tetradecilene oppure esadecilene. In particolare, X è C₁-C₁₂-alchilene, per esempio etilene, decilene,



C₁-C₁₆-alchilene sostituito con -OR₁₃ è per esempio



Se X, come C₂-C₂₀-alchilene, è interrotto con -O-, si hanno per esempio unità strutturali come le seguenti CH₂-O-CH₂ , -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂ , ^o -[CH₂CH₂O]_y-, con y = 1-9, -(CH₂CH₂O)₇CH₂CH₂- oppure -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)- .

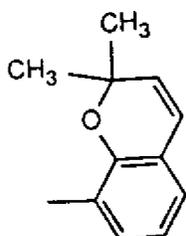
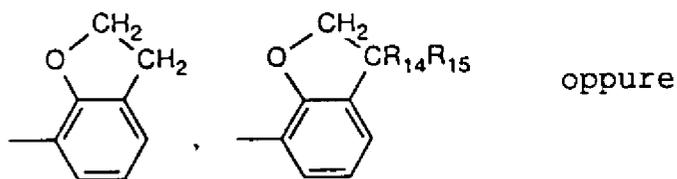
X , come C₄-C₁₂-alchenilene, può essere mono-insaturo oppure pluri-insaturo ed è per esempio 1-butenilene, 3-butenilene, 2-butenilene, 1,3-penta-

dienilene, 5-esenilene, 7-ottenilene, 10-decenilene oppure 12-dodecenilene.

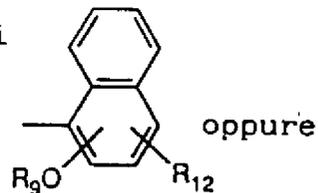
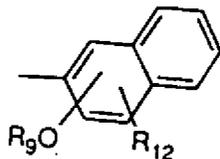
Se R_{10} oppure R_{11} sono C_2-C_{18} -alchile interrotto da O, si hanno per esempio unità strutturali come $CH_2CH_2-O-CH_3$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$, $-[CH_2CH_2O]_yCH_3$, con $y = 1-8$, $-(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$.

Nei radicali R_{10} e R_{11} , come fenile sostituito con 1 oppure 2 gruppi C_1-C_4 -alchilici o/e C_1-C_4 -alcossilici, i sostituenti si trovano preferibilmente in posizione 2-, in posizione 4- oppure in posizione 2,4 dell'anello fenilico. I sostituenti sono lineari oppure ramificati per esempio metile, etile, n-propile, i-propile. n-butile, i-butile, s-butile, t-butile, metossi, etossi, n-propossi, i-propossi. n-butossi, i-butossi, s-butossi, t-butossi. Sostituenti preferiti sono metile e metossi.

Se R_9 e R_{11} nella formula III indicano etilene, $-CH_2CR_{14}R_{15}-$ oppure $-C(CH_3)_2CH=CH-$, allora si hanno per esempio le seguenti unità strutturali



Se R_{10} e R_{11} insieme con gli atomi ai quali sono legati formano un anello benzenico, si hanno per esempio le seguenti unità strutturali



, in cui gli anelli benzenici condensati sono non sostituiti oppure sono sostituiti con uno oppure due radicali C_1 - C_4 -alchilici o/e C_1 - C_4 -alcossilici. I sostituenti sono lineari oppure ramificati, per esempio metile, etile, n-propile, i-propile, n-butile, i-butile, s-butile, t-butile, metossi, etossi, n-propossi, i-propossi, n-butossi, i-butossi, s-butossi, t-butossi. Sostituiti preferiti sono metile e metossi.

R_{13} , come C_1 - C_8 -alchile, è lineare oppure ramificato, per esempio è metile, etile, n-propile, i-propile, n-butile, i-butile, s-butile, t-butile, pentile, esile, eptile oppure ottile. R_{13} in particolare è C_1 - C_4 -alchile.

R_{14} e R_{15} come C_1 - C_8 -alchile sono radicali lineari oppure ramificati e indicano per esempio metile, etile, propile, isopropile, n-butile, sec.-butile, isobutile, terz.-butile, pentile, esile, eptile, 2,4,4-trimetilpentile, 2-etilesile oppure ottile. Per esem-

pio, R_{14} e R_{15} sono C_1-C_6 -alchile, in particolare C_1-C_4 -alchile.

Se R_{18} indica C_1-C_{12} -alchile, i radicali sono lineari oppure ramificati come per esempio metile, etile, propile, isopropile, n-butile, sec.-butile, isobutile, terz.-butile, pentile, esile, eptile, 2,4,4-trimetilpentile, 2-etilesile, ottile, nonile, decile oppure dodecile. Per esempio, R_{18} è C_1-C_9 -alchile, in particolare C_1-C_4 -alchile.

Se R_{14} e R_{15} , insieme con l'atomo di carbonio al quale sono legati, formano un anello del C_5-C_6 -cicloalchile, questo anello è un anello del cicloesile oppure del ciclopentile.

Esempi di composti conformi all'invenzione sono:

Bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-2,4-di-isobutossifenilfosfinossido,

Bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-2,4-diottilossifenilfosfinossido,

Bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-2,4-diisopropossifenilfosfinossido,

Bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-2,4-diesilossifenilfosfinossido,

Bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-2,4-di-sec-butossifenilfosfinossido,

Bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-2-metil-4-metossifenil-

fosfinossido,

Bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-2-propossi-4-metilfenil-
fosfinossido,

Bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-2,4-di-isopentilossifenil-
fosfinossido,

Bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-2,6-dimetil-4-butossife-
nil-fosfinossido,

Bis(2,6-dimetossibenzoil)-2,4-diottilossifenil-fo-
sfinossido,

Bis(2,6-dimetossibenzoil)-2,4-di-isobutossifenil-fo-
sfinossido,

Bis(2,6-dimetossibenzoil)-2-metil-4-metossifenil-fo-
sfinossido oppure

Bis(2,6-dimetossibenzoil)-2-propossi-4-metilfenil-fo-
sfinossido.

Si preferiscono composti di formula I, in cui
nella formula III almeno una posizione-orto del-
l'anello fenilico non è idrogeno.

Ulteriori composti interessanti di formula I so-
no quelli nei quali R_9 è C_1-C_{12} -alchile, C_2-C_{12} -
alchile, che è interrotto da O, C_1-C_4 -alchile, che è
sostituito con C_3-C_8 -alchenossi, ciclopentile, ci-
cloesile, fenile non sostituito oppure sostituito con
1-4 gruppi C_1-C_4 -alchilici e/o C_1-C_4 -alcossilici, benzi-
le non sostituito oppure sostituito sull'anello fe-

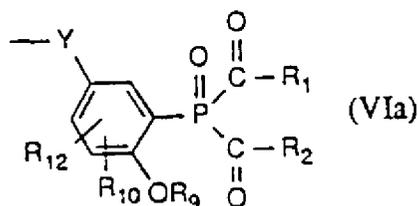
nilico con 1-4 gruppi C₁-C₄-alchilici e/o C₁-C₄-alcossilici oppure è C₃-C₈-alchenile, oppure R₉ indica un radicale di formula IV oppure V,

X è C₁-C₁₂-alchilene non sostituito oppure sostituito con -OR₁₃, C₃-C₁₈-alchilene interrotto con O, C₄-C₈-alchenilene oppure xililene,

R₁₀ è idrogeno, C₁-C₁₂-alchile, C₃-C₁₈-alchile interrotto con O, C₃-C₈-alchenile, ciclopentile, cicloesile, fenile oppure OR₉, oppure

R₉ e R₁₀ nella formula III, insieme, indicano -CH₂CH₂- ,

R₁₁ rappresenta idrogeno, C₁-C₁₂-alchile, C₃-C₁₈-alchile interrotto con O, C₃-C₈-alchenile, ciclopentile, cicloesile, fenile oppure -OR₉ oppure rappresenta un radicale di formula VIa

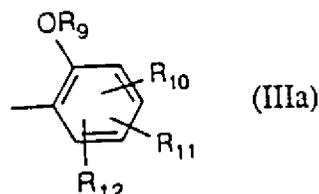


Y indica un legame semplice, -CR₁₆R₁₇- oppure -S-,

R₁₃ è C₁-C₄-alchile e

R₁₆ e R₁₇ sono idrogeno oppure metile.

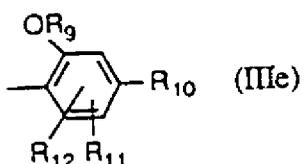
Si devono preferire i composti di formula I, in cui R₃ rappresenta un radicale di formula IIIa



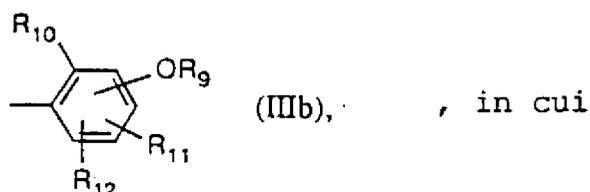
In particolare si preferiscono quei composti di formula I, nei quali R_{10} nella formula IIIa indica $-OR_9$.

Si preferiscono anche i composti di formula I, in cui R_{10} è situato in posizione-orto dell'anello fenilico e indica $-OR_9$.

Sono interessanti anche i composti di formula I, in cui R_3 è un radicale di formula IIIe



Interessanti composti di formula I sono quelli nei quali R_3 è un gruppo di formula IIIb



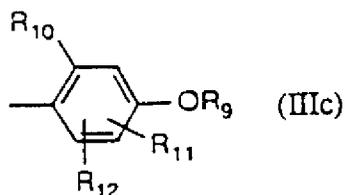
R_{10} è C_1-C_{12} -alchile, C_3-C_{18} -alchile interrotto da O, C_3-C_8 -alchenile, ciclopentile, cicloesile, oppure fenile, oppure

R_9 e R_{10} nella formula IIIb, insieme, indicano $-CH_2CH_2-$ e

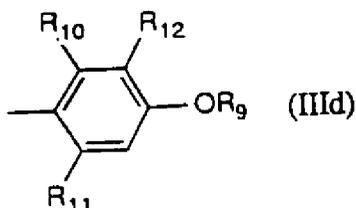
R_{11} è idrogeno, C_1-C_{12} -alchile, C_3-C_{18} -alchile interrotto con O, C_3-C_8 -alchenile, ciclopentile, cicloesile, fenile oppure $-OR_9$.

Inoltre si preferiscono i composti di formula I,

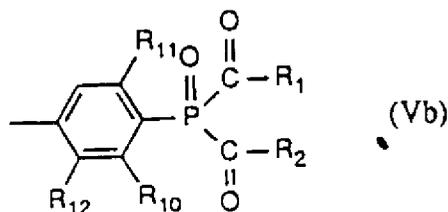
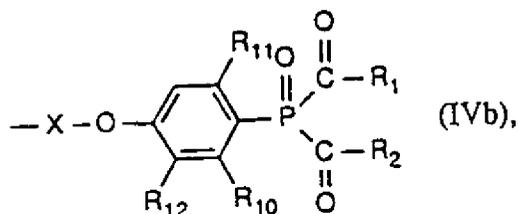
in cui R_3 rappresenta un radicale di formula IIIc



Parimenti preferiti sono composti di formula I, in cui R_3 indica un radicale di formula IIIId



R_9 rappresenta C_1-C_8 -alchile, C_3-C_{12} -alchile, che è interrotto una volta da $-O-$, cicloesile, fenile, benzile, allile oppure un radicale di formula IVb oppure Vb



X è C_1-C_8 -alchilene, C_4-C_8 -alchilene interrotto da $-O-$ oppure è xililene, R_{11} rappresenta idrogeno, C_1-C_{12} -alchile, C_3-C_{18} -alchile interrotto da O , C_3-C_8 -alchenile, ciclopentile, cicloesile oppure fenile e

R_{12} rappresenta idrogeno oppure $-OR_9$.

Ulteriori composti preferiti di formula I sono quelli nei quali R_9 è C_1-C_8 -alchile, C_3-C_8 -alchile, che è interrotto da $-O-$, benzile, allile oppure un radicale di formula IVb oppure Vb, X indica C_1-C_4 -alchilene, R_{10} è C_1-C_{12} -alchile, R_{11} rappresenta idrogeno oppure metile e R_{12} indica idrogeno.

Inoltre sono interessanti i composti di formula I, in cui R_9 è C_3-C_{12} -alchile, in particolare C_4-C_{12} -alchile.

Inoltre sono preferiti i composti di formula I, in cui R_4 e R_5 indipendentemente l'uno dall'altro indicano C_1-C_{12} -alchile oppure C_1-C_{12} -alcossi, R_6 è idrogeno, C_1-C_{12} -alchile oppure C_1-C_{12} -alcossi, R_7 indica idrogeno oppure C_1-C_4 -alchile e R_8 è idrogeno.

Altri composti interessanti di formula I sono quelli nei quali R_4 e R_5 indipendentemente l'uno dall'altro indicano metile oppure metossi, R_6 è idrogeno oppure metile e R_7 e R_8 sono idrogeno.

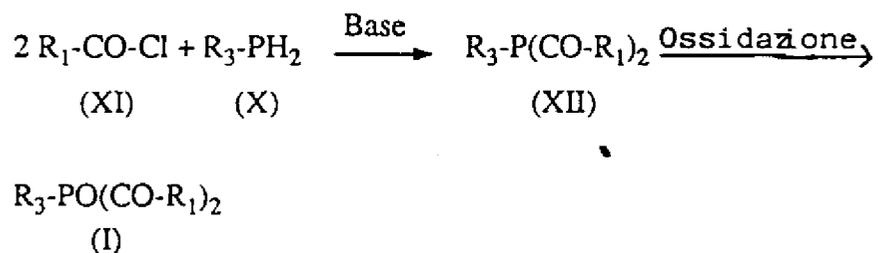
In particolare sono interessanti i composti di formula I in cui R_1 e R_2 sono uguali.

Si preferiscono composti di formula I, in cui R_1 e R_2 sono uguali, R_4 e R_5 sono uguali e indicano metile oppure metossi, R_6 è idrogeno oppure metile, R_7 e R_8 rappresentano idrogeno, R_9 indica C_1-C_8 -alchile,

metossietile, etossietile, fenile oppure benzile, R_{10} è idrogeno, C_1-C_{14} -alchile, in particolare metile oppure $-OR_9$, R_{11} rappresenta idrogeno, C_1-C_4 -alchile, in particolare metile, oppure $-OR_9$ e R_{12} è idrogeno.

Altri composti preferiti di formula I sono quelli nei quali R_4 e R_5 indipendentemente l'uno dall'altro indicano C_1-C_4 -alchile oppure C_1-C_4 -alcossi, R_6 è idrogeno, C_1-C_4 -alchile oppure C_1-C_4 -alcossi, R_7 indica idrogeno oppure metile e R_8 è idrogeno.

I composti di formula I conformi all'invenzione possono venire preparati per esempio mediante doppia acilazione di una fosfina primaria (X) con almeno 2 equivalenti di un cloruro di un acido (XI) in presenza di almeno due equivalenti di una base e successiva ossidazione della diacilfosfina ottenuta (XII) secondo lo schema:

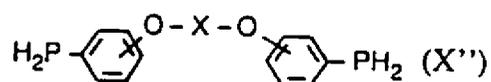
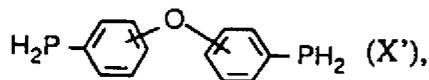


R_1 , R_2 e R_3 hanno i significati indicati nella rivendicazione 1.

Si ottengono composti di formula I, in cui R_1 e R_2 sono diversi, impiegando un equivalente di un clo-

ruro di un acido $R_1\text{-CO-Cl}$ e $R_2\text{-CO-Cl}$.

Si preparano composti di formula I in cui R_9 è un radicale di formula IV oppure V come descritto sopra, però sostituendo la fosfina primaria (X) con fosfine "dimere" (X' oppure X'')

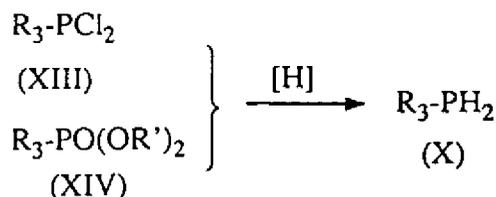


Come base sono adatte per esempio ammine terziarie, piridine, metalli alcalini, litiodiisopropilammide, butil-litio, carbonati di metallo alcalino-terrosi, alcoolati di metalli alcalini oppure idruri di metalli alcalini. Il primo stadio di reazione viene effettuato preferibilmente in soluzione. Come solventi sono adatti principalmente idrocarburi, per esempio alcani e miscele di alcani, cicloesano, benzolo, toluolo oppure xilolo. La reazione viene effettuata di volta in volta a seconda del solvente e degli edotti impiegati a diverse temperature. Nel caso dell'impiego di basi, come litio diisopropilammide oppure butil-litio, è opportuno per esempio operare a una temperatura compresa tra -40°C e 0°C . Le reazioni con ammine terziarie, con metalli alcalini oppure con idruri di metalli alcalini come basi vengono effettuate per esempio opportunamente a $10\text{-}120^\circ\text{C}$, preferi-

bilmente a 20-80°C. Dopo separazione del cloruro della base formato, la fosfina (XII) può venire isolata mediante evaporazione. Il prodotto di reazione grezzo può venire ulteriormente trattato senza purificazione oppure può venire però purificato per esempio mediante cristallizzazione. Il secondo stadio della reazione, però, può venire effettuato anche senza isolamento di (XII) con la soluzione del prodotto grezzo. Come ossidanti per il secondo stadio per la preparazione degli ossidi sono adatti principalmente perossido di idrogeno e composti perossidici organici, per esempio acido peracetico oppure aria.

I prodotti della reazione possono venire purificati secondo metodi generalmente usuali, per esempio mediante cristallizzazione oppure mediante cromatografia.

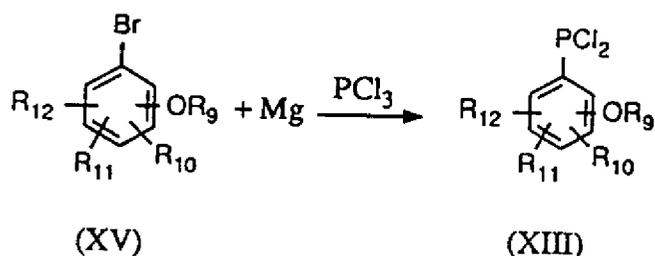
Le fosfine di formula (X) (corrispondenti anche a quelle di formule X' e X'') devono venire preparate per esempio mediante idrogenazione dei corrispondenti dicloruri (XIII) oppure mediante idrogenazione di esteri di acidi fosfonici (XIV):



R' è per esempio metile oppure etile.

Le reazioni vengono effettuate in condizioni generalmente note a coloro che sono esperti nel settore. L'idrogenazione con LiAlH_4 è rilevabile anche per esempio da *Helv. Chim. Acta* 1966, Nr. 96, pagina 842.

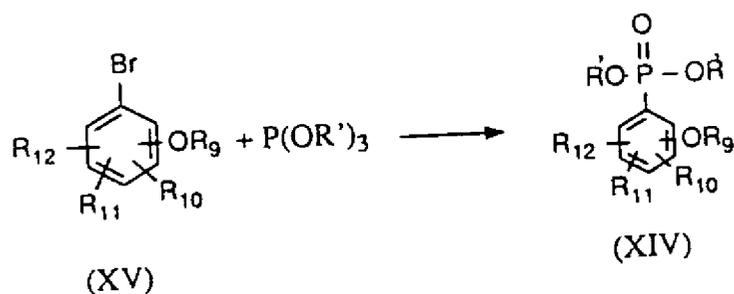
I bicloruri (XIII) possono venire ottenuti per esempio mediante una reazione di Grignard dei corrispondenti idrocarburi aromatici bromurati (XV) con PCl_3 (vedi per es: *Helv. Chim. Acta* 1952, Nr. 35, pagina 1412):



R_9 , R_{10} , R_{11} e R_{12} hanno il significato definito nella rivendicazione 1.

Per la preparazione delle fosfine "dimeri" (X' oppure X") si impiegano corrispondenti dibromuri.

I diesteri di formula (XIV) possono venire preparati per esempio mediante reazione degli idrocarburi aromatici bromurati (XV) con un estere dell'acido trisfosforoso (XVI). Tali reazioni sono descritte per esempio in DE-C-1810431.



Gli idrocarburi aromatici bromurati (XV) vengono ottenuti mediante reazione di bromurazione note nello stato della tecnica, per esempio mediante reazione di idrocarburi aromatici alcossilati con N-bromosuccinimide oppure con bromo/acido acetico.

La preparazione dei cloruri di acidi di formula (XI) viene effettuata secondo metodi generalmente noti dallo stato della tecnica.

Secondo l'invenzione, si possono impiegare i composti di formula I come fotoinizzatori per la fotopolimerizzazione di composti etilenicamente insaturi oppure di miscele che contengono tali composti.

Questo impiego può venire effettuato anche in combinazione con un altro fotoinizzatore e/o con altri additivi.

Pertanto, l'invenzione riguarda anche composizioni fotopolimerizzabili, contenenti

(a) almeno un composto fotopolimerizzabile, etilenicamente insaturo e

(b) come fotoinizzatore almeno un composto di formu-

la I.

La composizione può contenere, oltre al componente (b) anche ulteriori additivi e il componente (b) può essere una miscela di fotoiniziatori di formula I e di altri fotoiniziatori.

I composti insaturi possono contenere uno o più doppi legami olefinici. Essi possono essere di basso peso molecolare (monomeri) oppure di peso molecolare elevato (oligomeri). Esempi di monomeri con un doppio legame sono alchil- oppure idrossialchil-acrilati oppure -metacrilati, per esempio metil-, etil-, butil-, 2-etilesil- oppure 2-idrossietilacrilato, isobornilacrilato, metil-metacrilato oppure etilmetacrilato. Sono interessanti anche silicon-acrilati. Ulteriori esempi sono acrilonitrile, acrilammide, metacrilammide, (met)acrilammidi N-sostituite, esteri vinilici come vinilacetato, vinileteri come isobutilviniletere, stirolo, alchilstirololi e alogenostirololi, N-vinilpirrolidone, vinilcloruro oppure vinilidencloruro.

Esempi di monomeri con parecchi doppi legami sono etilenglicol-, propilenglicol-, neopentilglicol-, esametilenglicol- oppure bisfenolo-A-diacrilato, 4,4'-bis(2-acriloilossietossi)-difenilpropano, trimetilolpropan-triacrilato, pentaeritrite-triacrilato oppure -tetraacrilato, vinilacrilato, divinilbenzolo,

divinilsuccinato, diallilftalato, triallilfosfato, triallilisocianurato oppure tris-(2-acriloiletil)isocianurato.

Esempi di composti pluri-insaturi di peso molecolare elevato (oligomeri) sono resine epossidiche acrilate, poliesteri, poliuretani e polieteri acrilati oppure contenenti gruppi di viniletere oppure gruppi epossidici. Ulteriori esempi di oligomeri insaturi sono resine poliestere insature che vengono preparate per lo più da acido maleico, da acido ftalico e da uno o più dioli e che possiedono pesi molecolari di circa 500 fino a 3000. Inoltre si possono impiegare anche monomeri e oligomeri di vinileteri e anche oligomeri dotati di gruppi di maleato terminali con catene principali di poliesteri, poliuretani, polieteri, polivinileteri e di epossidi. In particolare, sono ben adatte combinazioni di oligomeri e di polimeri che portano gruppi di vinileteri come sono descritte in WO 90/01512. Però, si prendono in considerazione anche copolimeri ottenuti da monomeri funzionalizzati con vinileteri e con acido maleico. Tali oligomeri insaturi possono venire indicati anche come prepolimeri.

Particolarmente adatti sono per esempio esteri di acidi carbossilici etilenicamente insaturi e di

polioli oppure di poliepossidi e polimeri aventi gruppi etilenicamente insaturi nella catena oppure in gruppi laterali, per esempio poliesteri, poliammidi e poliuretani insaturi e loro copolimeri, polibutadiene e copolimeri del butadiene, poliisoprene e copolimeri dell'isoprene, polimeri e copolimeri aventi gruppi (met)acrilici in catene laterali e anche miscele di uno o più di tali polimeri.

Esempi di acidi carbossilici insaturi sono acido acrilico, acido metacrilico, acido crotonico, acido itaconico, acido cinnamico, acidi grassi insaturi come acido linolenico oppure acido oleico. Si preferiscono acido acrilico e acido metacrilico.

Come polioli sono adatti polioli aromatici e in particolare polioli alifatici e cicloalifatici. Esempi di polioli aromatici sono idrochinone, 4,4'-diidrossidifenile, 2,2-di(4-idrossifenil)-propano, e anche novolacche e resoli. Esempi di poliepossidi sono quelli a base dei suddetti polioli, in particolare dei polioli aromatici e di epicloridrina. Inoltre sono adatti come polioli anche polimeri e copolimeri che contengono gruppi ossidrilici nella catena di polimero oppure in gruppi laterali, per esempio alcool polivinilico e suoi copolimeri oppure esteri idrossialchilici dell'acido polimetacrilico oppure loro

copolimeri. Ulteriori polioli adatti sono oligoesteri aventi gruppi ossidrilici terminali.

Esempi di polioli alifatici e cicloalifatici sono alchilendioli aventi preferibilmente da 2 a 12 atomi di carbonio come etilenglicol, 1,2- oppure 1,3-propandiolo, 1,2-, 1,3- oppure 1,4-butandiolo, pentandiolo, esandiolo, ottandiolo, dodecandiolo, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicoli con pesi molecolari preferibilmente compresi tra 200 e 1500, 1,3-ciclopentandiolo, 1,2-, 1,3- oppure 1,4-cicloesandiolo, 1,4-diidrossimetilcicloesano, glicerina, tris-(β -idrossietil)ammina, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritrite, dipentaeritrite e sorbite.

I polioli possono essere esterificati parzialmente oppure completamente con uno oppure con diversi acidi carbossilici insaturi, negli esteri parziali i gruppi ossidrilici liberi potendo essere modificati, per esempio eterificati oppure esterificati con altri acidi carbossilici.

Esempi di esteri sono:

trimetilolpropantriacrilato, trimetiloletantriacrilato, trimetilolpropantrimetacrilato, trimetiloletantrimetacrilato, tetrametilenglicoldimetacrilato, trietilenglicoldimetacrilato, tetraetilenglicoldiacri-

lato, pentaeritritediaccrilato, pentaeritritetriacrilato, pentaeritritetetraaccrilato, dipentaeritritediaccrilato, dipentaeritritetriacrilato, dipentaeritritetetraaccrilato, dipentaeritritepentaaccrilato, dipentaeritriteesaaccrilato, tripentaeritriteottaaccrilato, pentaeritritedimetacrilato, pentaeritritetrimetacrilato, dipentaeritritedimetacrilato, dipentaeritritetetrametacrilato, tripentaeritriteottametacrilato, pentaeritritediitaconato, dipentaeritritetrisitaconato, dipentaeritritepentaitaconato, dipentaeritriteesaitaconato, etilenglicoldiacrilato, 1,3-butandioldiacrilato, 1,3-butandioldimetacrilato, 1,4-butandioldiitaconato, sorbitetriacrilato, sorbitetetraaccrilato, pentaeritrite-triacrilato modificato, sorbitetetrametacrilato, sorbitepentaaccrilato, sorbeesaaccrilato, oligoesteriacrilati e -metacrilati, glicerindiaccrilato e glicerintriacrilato, 1,4-cicloesandiaccrilato, bisacrilati e bismetacrilati del polietilenglicol con un peso molecolare compreso tra 200 e 1500, oppure loro miscele.

Come componente (a) sono adatte anche le ammidi di acidi carbossilici insaturi uguali oppure diversi di poliammine aromatiche, cicloalifatiche ed alifatiche aventi preferibilmente da 2 fino a 6, in particolare da 2 a 4 gruppi amminici. Esempi di tali poliam-

mine sono etilendiammina, 1,2- oppure 1,3-propilendiammina, 1,2- oppure 1,3- oppure 1,4-butilendiammina, 1,5-pentilendiammina, 1,6-esilendiammina, ottilendiammina, dodecilendiammina, 1,4-diamminocicloesano, isoforondiammina, fenilendiammina, bisfenilendiammina, di- β -amminoetiletere, dietilentriammina, trietilentetrammina, di-(β -amminoetossi)- oppure di-(β -amminopropossi)etano. Ulteriori poliammine adatte sono polimeri e copolimeri aventi eventualmente ulteriori gruppi amminici nella catena laterale e oligoammidi aventi gruppi amminici terminali. Esempi di tali ammidi insature sono: metilenebis-acrilammide, 1,6-esametilenebis-acrilammide, dietilentriammin-tris-metacrilammide, bis(metacrilammidopropossi)-etano, β -metacrilammidoetilmetacrilato, N[(β -idrossietossi)etil]-acrilammide.

Adatti poliesteri insaturi e adatte poliammine insature derivano per esempio da acido maleico e da dioli oppure da diammine. L'acido maleico può essere sostituito in parte da altri acidi bicarbossilici. Essi possono venire impiegati insieme con comonomeri etilenicamente insaturi, per esempio con stirolo. I poliesteri e le poliammidi possono derivare anche da acidi bicarbossilici e da dioli etilenicamente insaturi e da diammine etilenicamente insature, in parti-

colare da quelli a lunga catena aventi per esempio da 6 a 20 atomi di carbonio. Esempi di poliuretani sono quelli che sono costituiti da diisocianati saturi oppure insaturi e da dioli insaturi oppure saturi.

Sono noti polibutadiene e poliisoprene e loro copolimeri. Adatti comonomeri sono per esempio olefine come etilene, propene, butene, esene, (met)-acrilati, acrilonitrile, stirolo oppure vinilcloruro. Parimenti sono noti polimeri con gruppi di (met)-acrilato nella catena laterale. Può trattarsi per esempio di prodotti di reazione di resine epossidiche a base di novolacche con acido (met)-acrilico, può trattarsi di omopolimeri oppure di copolimeri dell'alcool vinilico oppure di loro idrossialchilderivati che sono esterificati con acido (met)-acrilico oppure può trattarsi di omopolimeri e di copolimeri di (met)-acrilati che sono esterificati con idrossialchil(met)acrilati.

I composti fotopolimerizzabili possono venire impiegati da soli oppure in qualsiasi miscela. Preferibilmente si impiegano miscele di poli(met)acrilati.

Alle composizioni conformi all'invenzione si possono aggiungere anche leganti, e ciò è particolarmente opportuno quando, nel caso dei composti fotopolimerizzabili, si tratta di sostanze liquide oppure

viscose. La quantità dell'agente legante può essere per esempio 5-95% in peso, preferibilmente 10-90% in peso e in particolare 40-90% in peso, preferito alla sostanza solida totale. La scelta dell'agente legante viene effettuata a seconda del settore di applicazione e a seconda delle proprietà richieste per esempio possibilità di sviluppo in sistemi di solventi acquosi e organici, adesione su substrati e sensibilità all'ossigeno.

Adatti agenti leganti sono per esempio polimeri aventi un peso molecolare di circa 5000-2.000.000, preferibilmente di 10.000-1.000.000. Esempi sono: omopolimeri e copolimeri di acrilati e di metacrilati, per esempio copolimeri ottenuti da metilmetacrilato/etilacrilato/acido metacrilico, poli(esteri alchilici dell'acido metacrilico), poli(esteri alchilici dell'acido acrilico); esteri della cellulosa ed eteri della cellulosa come acetato di cellulosa, acetato-butilirato di cellulosa, metilcellulosa, etilcellulosa; polivinilbutirale, polivinilformale, caucciù ciclizzato, polieteri come polietilenossido, polipropileno, politetraidrofurano; polistirolo, policarbonato, poliuretano, poliolefine clorurate, polivinilcloruro, copolimeri di vinilcloruro/vinilidencloruro, copolimeri di vinilidencloruro con acrilonitrile, metilmetacrilato e vinilacetato, polivinilacetato, co-

poli(etilene/vinilacetato), polimeri come policaprolattame e poli(esametenadipammide), poliesteri come poli(etilenglicoltereftalato) e poli(esametilenglicolsuccinato).

I composti insaturi possono venire impiegati anche in miscela con componenti non fotopolimerizzabili che formano pellicola. Questi possono essere per esempio polimeri che essiccano con meccanismo fisico oppure loro soluzioni in solventi organici, per esempio, nitrocellulosa oppure acetobutirrato di cellulosa. Questi possono essere però anche resine induribili chimicamente oppure termicamente, per esempio, poliisocianati, poliepossidi oppure resine melamminiche. L'impiego contemporaneo di resine termicamente induribili è importante per l'impiego in cosiddetti sistemi ibridi, che vengono fatti fotopolimerizzare in un primo stadio e che, in un secondo stadio, vengono reticolati mediante successivo trattamento termico.

Le miscele fotopolimerizzabili possono contenere diversi additivi oltre al fotoiniziatore. Esempi sono inibitori termici, che devono impedire una prematura polimerizzazione, per esempio idrochinone, idrochinonderivati, p-metossifenolo, β -naftolo oppure fenoli dotati di impedimenti sterici per esempio 2,6-di(terz.-butil)-p-cresolo. Per fare aumentare la stabilità alla conservazione al buio si possono impiega-

re per esempio composti del rame come naftenato, stearato oppure ottoato di rame, composti del fosforo come per esempio trifenilfosfina, tributilfosfina, trietilfosfito, trifenilfosfito oppure tribenzilfosfito, composti di ammonio quaternari come per esempio cloruro di tetrametilammonio oppure cloruro di trimetil-benzilammonio oppure derivati della idrossilammina per esempio N-dietilidrossilammina. Per escludere l'ossigeno dell'aria nel corso della polimerizzazione si può aggiungere paraffina oppure si possono aggiungere sostanze tipo cere simili, che all'inizio della polimerizzazione, a causa della scarsa solubilità nel polimero, migrano sulla superficie e formano uno strato superficiale trasparente che impedisce l'accesso dell'aria. Come mezzi di protezione nei confronti della luce si possono aggiungere sostanze che assorbono i raggi ultravioletti come per esempio quelle del tipo benzotriazolo, benzofenone, ossalanilide oppure idrossifenil-s-triazina. Si possono impiegare composti singoli oppure miscele di questi composti con oppure senza l'impiego di ammine dotate di impedimenti sterici (HALS).

Esempi di tali sostanze che assorbono i raggi ultravioletti e di tali prodotti per la protezione nei confronti della luce sono:

1. 2-(2'idrossifenil)-benzotriazoli, come per
esempio 2-(2'-idrossi-5'-metilfenil)-benzotria-
zolo, 2-(3',5'-di-terz-butil-2'-idrossifenil)benzo-
triazolo, 2-(5'-terz-butil-2'-idrossifenil)benzotria-
zolo, 2-(2'-idrossi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fe-
nil)-benzotriazolo, 2-(3',5'-di-terz-butil-2'-idros-
sifenil)-5-cloro-benzotriazolo, 2-(3'-terz-butil-2'-
idrossi-5'metilfenil)-5-clorobenzotriazolo, 2-(3'-sec-
butil-5'-terz-butil-2'-idrossifenil)-benzotriazolo,
2-(2'-idrossi-4'-ottossifenil)-benzotriazolo, 2-
(3',5'-di-terz-amil-2'-idrossifenil)-benzotriazolo,
2-(3',5'-bis-(α , α -dimetilbenzil)-2'-idrossifenil)-
benzotriazolo, miscela di 2-(3'-terz-butil-2'-idros-
si-5'-(2-ottilossicarbonilettil)fenil)-5-clorobenzo-
triazolo, 2-(3'-terz-butil-5'-[2-(2-etilesilossi)car-
bonilettil]-2'-idrossifenil)-5-cloro-benzotriazolo, 2-
(3'-terz-butil-2'-idrossi-5'-(2-metossicarbonilettil)
fenil)-5-cloro-benzotriazolo, 2-(3'-terz-butil-2'-
idrossi-5'-(2-metossicarbonilettil)fenil)-benzotria-
zolo, 2-(3'-terz-butil-2'-idrossi-5'-(2-ottilossicar-
bonilettil)fenil)-benzotriazolo, 2-(3'-terz-butil-5'-
[2-(2-etilesilossi)carbonilettil]-2'-idrossifenil)ben-
zotriazolo, 2-(3'-dodecil-2'-idrossi-5'-metilfenil)-
benzotriazolo e 2-(3'-terz-butil-2'-idrossi-5'-(2-
iscottilossicarbonilettil)fenil)-benzotriazolo, 2,2'-

metilen-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-5-benzotriazol-2-il-fenolo]; prodotto di trans-esterificazione di 2-[3'-terz-butil-5'-(2-metossicarboniletil)-2'-idrossifenil]benzotriazolo con polietilenglicoli 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ con $R = 3'$ -terz-butil-4'-idrossi-5'-2H-benzotriazol-2-il-fenile

2. 2-idrossibenzofenoni, come per esempio il 4-idrossi-, 4-metossi-, 4-ottossi-, 4-decilossi-, 4-dodecilossi-, 4-benzilossi-, 4,2',4'-triidrossi-, 2'-idrossi-4,4'-dimetossi-derivato.

3. Esteri di acidi benzoici eventualmente sostituiti, come per esempio 4-terz-butil-fenilsalicilato, fenil-salicilato, ottilfenilsalicilato, dibenzoilresorcina, bis-(4-terz-butilbenzoi)-resorcina, benzoilresorcina, estere 2,4-di-terz.butilfenilico dell'acido 3,5-di-terz-butil-4-idrossibenzoico, estere esadecilico dell'acido 3,5-di-terz-butil-4-idrossibenzoico, estere ottadecilico dell'acido 3,5-di-terz-butil-4-idrossibenzoico, estere 2-metil-4,6-di-terz-butilfenilico dell'acido 3,5-di-terz-butil-4-idrossibenzoico.

4. Acrilati, come per esempio estere etilico oppure estere isocotilico dell'acido α -ciano- β,β -difenilacrilico, estere metilico dell'acido α -carbometossi-cinnamico, estere metilico oppure estere

butilico dell'acido α -ciano- β -metil-p-metossi-cinnamico, estere metilico dell'acido α -carbometossi-p-metossi-cinnamico, N-(β -carbometossi- β -cianovinil)-2-metil-indolina.

5. Ammine dotate di impedimento sterico, come per esempio bis-(2,2,6,6-tetrametil-piperidil)-sebacato, bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-succinato, bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-estere dell'acido n-butil-3,5-di-terz-butil-4-idrossibenzil malonico, prodotto di condensazione ottenuto da 1-idrossietil-2,2,6,6-tetrametil-4-idrossipiperidina e dall'acido succini-

co, prodotto di condensazione ottenuto da N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-esametilendiammina e dalla 4-terz-ottilammino-2,6-dicloro-1,3,5-s-triazina, tris-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-nitrilotriacetato, tetrakis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butantetranoato, 1,1'-(1,2-etandil)-bis-(3,3,5,5-tetrametilpiperazinone), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-stearilossi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina, bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-n-butyl-2-(2-idrossi-3,5-di-terz-butyl-benzil)-malonato, 3-n-ottil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,3-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dione, bis-(1-ottilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-sebacato, bis-(1-ottilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-succinato, prodotto di condensazione di N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-esametilendiammina e di 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, prodotto di condensazione di 2-cloro-4,6-di-(4-n-butylammino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina e di 1,2-bis-(3-amminopropilammino)etano, prodotto di condensazione di 2-cloro-4,6-di-(4-n-butylammino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina e di 1,2-bis-(3-amminopropilammino)etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro-[4.5]decan-2,4-dione, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirroli-

din-2,5-dione, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-pirrolidin-2,5-dione.

6. Diammidi dell'acido ossalico, come per esempio 4,4'-di-ottilossi-ossanilide, 2,2'-dietossi-ossanilide, 2,2'-di-ottilossi-5,5'-di-terz.butil-ossanilide, 2,2'-didodecilossi-5,5'-di-terz.butil-ossanilide, 2-etossi-2'-etil-ossanilide, N,N'-bis-(3-dimetilamminopropil)-ossalamide, 2-etossi-5-terz-butil-2'-etil-ossanilide e una sua miscela con 2-etossi-2'-etil-5,4'-di-terz-butil-ossanilide, miscele di ossanilidi orto e para-metossi- e anche o- e p-etossi-disostituite.

7. 2-(2-idrossifenil)-1,3,5-triazina, come per esempio 2,4,6-tris(2-idrossi-4-ottilossifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-idrossi-4-ottilossifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2,4-diidrossifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis-(2-idrossi-4-propilossifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-idrossi-4-ottilossifenil)-4,6-bis(4-metilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-idrossi-4-dodecilossifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-idrossi-4-(2-idrossi-3-butilossi-propilossi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-idrossi-4-(2-idrossi-3-ottilossi-propilossi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina,

2-[4-dodecil/tridecil-ossi(2-idrossipropil)ossi-2-idrossifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina.

8. Fosfiti e fosfoniti, come per esempio trifenilfosfito, difenilalchilfosfiti, fenildialchilfosfiti, tris-(nonilfenil)-fosfito, trilaurilfosfito, triottadecilfosfito, distearil-pentaeritritedifosfito, tris-(2,4-di-terz-butilfenil)-fosfito, diisodecilpentaeritrite-difosfito, bis-(2,4-di-terz-butilfenil)-pentaeritrite-difosfito, bis-(2,6-di-terz-butil-4-metilfenil)-pentaeritritedifosfito, bis-isodecilossi-pentaeritritedifosfito, bis-(2,4-di-terz-butil-6-metilfenil)-pentaeritritedifosfito, bis-(2,4,6-tri-terz-butilfenil)-pentaeritritedifosfito, tristearil-sorbitetrisfosfito, tetrakis-(2,4-di-terz-butilfenil)-4,4'-bifenilen-difosfonito, 6-isottilossi-2,4,8,10-tetra-terz-butil-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-diossafosfocina, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-terz.-butil-12-metil-dibenzo[d,g]-1,3,2-diossafosfocina, bis-(2,4-di-terz.-butil-6-metilfenil)-metilfosfito, bis-(2,4-di-terz-butil-6-metilfenil)-etilfosfito.

Per accelerare la fotopolimerizzazione si possono aggiungere ammine, per esempio trietanolammina, N-metil-dietanolammina, estere etilico dell'acido p-

dimetilamminobenzoico oppure chetone di Michlers. L'azione delle ammine può venire rinforzata mediante l'aggiunta di chetoni aromatici del tipo del benzofenone. Ammine utilizzabili come sostanze che fissano l'ossigeno sono per esempio N,N-dialchilaniline sostituite come sono descritte in EP-A-339 841.

Un'accelerazione della fotopolimerizzazione può venire effettuata inoltre mediante aggiunta di fotosensibilizzanti, che spostano oppure ampliano la sensibilità spettrale. Questi fotosensibilizzanti sono in particolare composti carbonilici aromatici come per esempio derivati del benzofenone, del tiozantone, dell'antrachinone e della 3-acilcumarina e anche 3-(aroilmetilen)-tiazoline, ma anche coloranti della eosina, della rodanina e della eritrosina. Il processo di indurimento può venire favorito in particolare da composizioni pigmentate, per esempio con TiO_2 , anche mediante aggiunta di un componente che forma radicali in condizioni termiche, per esempio un composto azoico come 2,2'-azobis(4-metossi-2,4-dimetilvaleronitrile) oppure un composto perossidico per esempio un idroperossido oppure un perossicarbonato, per esempio t-butilidroperossido, come descritto per esempio in EP-A 245 639.

Le composizioni conformi all'invenzione possono

anche contenere un colorante fotoriducibile, per esempio coloranti dello xantene, del benzoxantene, del benzotioxantene, della tiazina, della pironina, della porfirina oppure coloranti acridinici e/o possono contenere un trihalogenometil-derivato scindibile mediante irradiazione. Composizioni simili sono descritte per esempio in EP-A-445 624.

Ulteriori additivi usuali, a seconda dello scopo di impiego, sono chiarificanti ottici, cariche, pigmenti, coloranti, tensioattivi oppure sostanze ausiliarie dello scorrimento. Per l'indurimento di rivestimenti spessi e pigmentati è adatta l'aggiunta di microsferi di vetro oppure di fibre di vetro polverizzate come descritto per esempio in US-A- 5 013 768.

Oggetto dell'invenzione sono anche composizioni contenenti, come componente (a) almeno un composto fotopolimerizzabile etilenicamente insaturo, sciolto oppure emulsionato in acqua.

Tali dispersioni di pre-polimero acquose induribili mediante irradiazione sono ottenibili in commercio in molte varianti. Con il suddetto termine si intende una dispersione di acqua e di almeno un prepolimero disperso in acqua. La concentrazione dell'acqua in questi sistemi è per esempio 5-80% in peso, in parti-

colare 30-60% in peso. Il prepolimero oppure la miscela di prepolimeri induribili mediante irradiazione è contenuto per esempio in concentrazioni di 95-20% in peso; in particolare di 70-40% in peso. In queste composizioni, la somma delle percentuali indicate per acqua e per prepolimeri di volta in volta è 100, le sostanze ausiliarie e gli additivi, a seconda dello scopo d'impiego, vengono aggiunti in quantità diverse.

Nel caso dei prepolimeri che formano pellicola induribili mediante irradiazione, dispersi in acqua, spesso anche sciolti in acqua, si tratta di prepolimeri etilenicamente insaturi, monofunzionali oppure polifunzionali, iniziabili per effetto di radicali liberi, di per sé noti per dispersioni di prepolimeri acquosi, che presentano per esempio un contenuto di 0,01 fino a 1,0 moli per 100 g di prepolimero di doppi legami polimerizzabili e che presentano un peso molecolare medio per esempio di almeno 400, in particolare di 500 fino a 10.000. A seconda dello scopo di applicazione, però, si prendono in considerazione anche prepolimeri aventi pesi molecolari elevati. Per esempio, si impiegano poliesteri contenenti doppi legami C-C-polimerizzabili aventi un indice di acidità di al massimo 10, polieteri contenenti doppi legami

C-C polimerizzabili, prodotti di reazione contenenti gruppi ossidrilici costituiti da un poliepossido contenente per ogni molecola almeno due gruppi epossidici con almeno un acido carbossilico α,β -etilenicamente insaturo, si impiegano poliuretani(met)-acrilati e anche copolimeri acrilici contenenti radicali acrilici α,β -etilenicamente insaturi, come sono descritti in EP-A-12 339. Parimenti si possono impiegare miscele di questi prepolimeri. Inoltre, si prendono in considerazione i prepolimeri polimerizzabili descritti in EP-A-33 896, per i quali si tratta di prodotti di addizione di tioeteri di prepolimeri polimerizzabili aventi un peso molecolare medio di almeno 600, un contenuto in gruppi carbossilici di 0,2 fino a 15% ed un contenuto di 0,01 fino a 0,8 moli di doppi legami C-C polimerizzabili per ogni 100 g di prepolimero. Altre adatte dispersioni acquose a base di speciali polimeri di esteri alchilici dell'acido (met)-acrilico sono descritti in EP-A-41 125, adatti prepolimeri ottenuti da uretanacrilati disperdibili in acqua, induribili mediante irradiazione, sono rilevabili da DE-A-29 36 039.

Come ulteriori additivi, queste dispersioni acquose di prepolimeri induribili mediante radiazione possono contenere sostanze ausiliarie della disper-

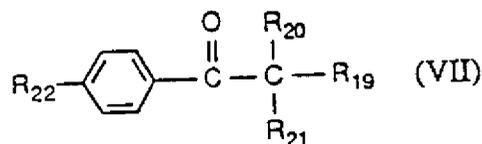
sione, emulsionanti, antiossidanti, fotostabilizzanti, coloranti, pigmenti, cariche, per esempio talco, gesso, acido silicico, rutilo, nero-fumo, ossido di zinco, ossidi di ferro, acceleranti della reazione, agenti di scorrimento, lubrificanti, tensioattivi, addensanti, opacizzanti, antischiama e altre sostanze ausiliarie usuali nella tecnologia delle vernici. Come sostanze ausiliarie della dispersione si prendono in considerazione composti organici di peso molecolare elevato solubili in acqua aventi gruppi polari, per esempio, alcoli polivinilici, polivinilpirrolidone oppure eteri della cellulosa. Come emulsionanti si possono impiegare emulsionanti non ionici, eventualmente anche ionici.

In determinati casi può essere vantaggioso impiegare miscele di due o più dei fotoiniziatori conformi all'invenzione. Naturalmente, si possono impiegare anche miscele con fotoiniziatori noti, per esempio miscele con benzofenone, derivati dell'acetofenone come per esempio α -idrossicicloalchilfenilchetoni, dialcossiacetofenoni, α -idrossi- oppure α -amminoacetofenoni, 4-aroil-1,3-diossolani, benzoinoalchileteri e benzilchetali, monoacilfosfinossidi, bisacilfosfinossidi oppure titanoceni. Nel caso dell'impiego dei fotoiniziatori conformi all'invenzione in sistemi

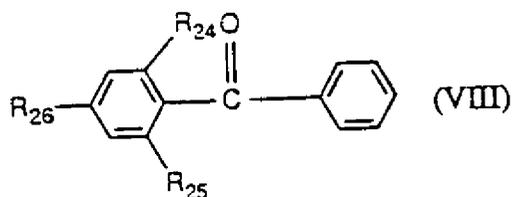
ibridi si impiegano, oltre agli agenti di indurimento a radicali conformi all'invenzione, anche fotoiniziatori cationici come per esempio benzoilperossido, sali di solfonio oppure sali di iodonio aromatici oppure sali complessi di ciclopentadienil-aren-ferro(II).

Le composizioni fotopolimerizzabili contengono il fotoiniziatore oppure la miscela di fotoiniziatori (b) opportunamente in una quantità di 0,05 fino a 15% in peso, preferibilmente di 0,1 fino a 5% in peso, riferito alla composizione.

Oggetto dell'invenzione sono anche composizioni nelle quali gli ulteriori fotoiniziatori sono composti di formula (VII)



oppure (VIII)



oppure miscele di composti di formule (VII) e (VIII),

in cui

R_{19} e R_{20} indipendentemente l'uno dall'altro indicano idrogeno, C_1 - C_6 -alchile, fenile, C_1 - C_{16} -alcossi oppure $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q-\text{C}_1$ - C_{16} -alchile, in cui q indica un numero compreso tra 1 e 20, oppure R_{19} e R_{20} , insieme con

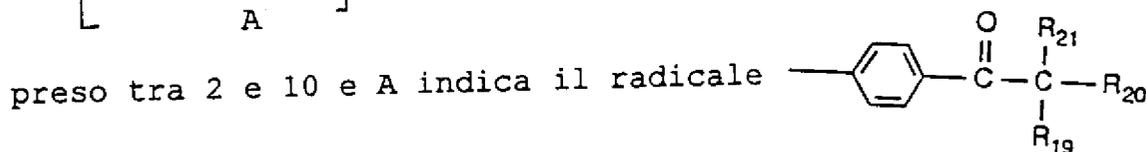
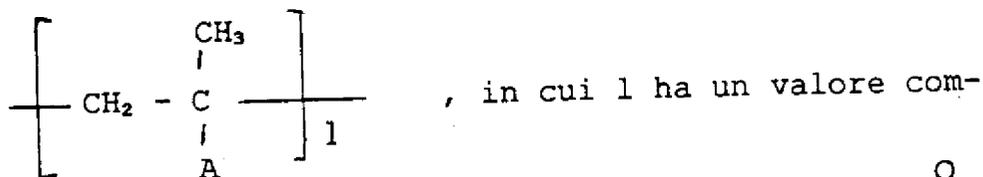
l'atomo di carbonio al quale sono legati, formano un anello del cicloesile,

R₂₁ rappresenta ossidrile, C₁-C₁₆-alcossi oppure

-O(CH₂CH₂O)_q-C₁-C₁₆-alchile, in cui R₂₀, R₂₁ e R₂₂ indicano, non tutti contemporaneamente, C₁-C₁₆-alcossi oppure -O(CH₂CH₂O)_q-C₁-C₁₆-alchile,

R₂₂ indica idrogeno, C₁-C₁₈-alchile, C₁-C₁₈-alcossi,

-OCH₂CH₂-OR₂₃, un gruppo $\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}$ oppure un gruppo



R₂₃ indica idrogeno, $\text{---} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{---} \text{CH} = \text{CH}_2$ oppure $\text{---} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{---} \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$ e

R₂₄, R₂₅ e R₂₆ indipendentemente l'uno dall'altro sono idrogeno oppure metile.

R₂₂ come C₁-C₁₈-alchile, R₂₀ e R₂₁, come C₁-C₆-alchile, possono avere i medesimi significati descritti per R₁, fino al rispettivo numero di atomi di carbonio.

R₂₂, come C₁-C₁₈-alcossi, indica, per esempio, alcossi ramificato oppure non ramificato come per esempio metossi, etossi, n-propilossi, iso-propil-

ossi, n-butilossi, iso-butilossi, sec.-butilossi, terz.-butilossi, pentilossi, esilossi, eptilossi, ottilossi, 2,4,4-trimetil-pent-1-ilossi, 2-etilesilossi, nonilossi, decilossi, dodecilossi oppure ottadecilossi.

R_{19} , R_{20} e R_{21} , come C_1 - C_{16} -alcossi, possono avere i medesimi significati descritti per R_{22} , fino al corrispondente numero degli atomi di carbonio, preferibilmente essi sono decilossi, metossi ed etossi, in particolare metossi ed etossi.

Il radicale $-O(CH_2CH_2O)_q-C_1-C_{16}$ -alchile indica 1 fino a 20 unità di etilenossido una dietro l'altra, la cui catena è terminata con un C_1 - C_{16} -alchile. Preferibilmente, q è 1 fino a 10, per esempio 1 fino a 8, in particolare 1 fino a 6. Preferibilmente, la catena di unità di etilenossido è terminata con un C_1 - C_{10} -alchile, per esempio con C_1 - C_8 -alchile, in particolare con un C_1 - C_4 -alchile.

Si preferiscono composizioni nelle quali nella formula (VII) R_{20} e R_{21} indipendentemente l'uno dall'altro indicano C_1 - C_8 -alchile oppure, insieme con l'atomo di carbonio al quale sono legati, formano un anello del cicloesile e R_{19} indica ossidrile.

Ulteriori composizioni preferite sono quelle nelle quali la proporzione di composti di formula (I)

in miscela con composti di formula (VII) e/o (VIII) è 5-95%, preferibilmente è 5-50%.

Importanti sono anche composizioni nelle quali, nei composti di formula (VII), R_{20} e R_{21} sono uguali e indicano metile e R_{19} è ossidrile oppure è i-propossi.

Parimenti preferite sono composizioni contenenti i composti di formula (I) e una miscela di composti di formula (VIII) nella quale sono contenuti composti di formula (VIII) in cui R_{25} e R_{26} indicano idrogeno e R_{24} indica metile, fino a 20%, e composti di formula (VIII) in cui R_{25} , R_{24} e R_{26} indicano metile, fino a 80%.

Interessanti sono, principalmente, composizioni come descritte sopra, che contengono miscele di fotoiniziatori di formule (I), (VII) e/o (VIII) e che sono liquide a temperatura ambiente.

La preparazione dei composti di formule (VII) e (VIII) è nota in generale e una parte dei composti è ottenibile in commercio. La preparazione di composti oligomeri di formula (VII) è descritta per esempio in EP-A-0 161 463. Una descrizione della preparazione di composti di formula (VIII) è rilevabile per esempio da EP-A-209 831.

Le composizioni fotopolimerizzabili possono ve-

nire impiegate per diversi scopi, per esempio come colori da stampa, come vernici chiare, come vernici bianche, per esempio per legno oppure per metallo, come sostanze per vernici per esempio per carta, legno, metallo oppure resina sintetica, come vernice induribile alla luce del giorno per marcature per edifici e marcature per strade, per procedimenti di riproduzione fotografici, per materiali di registrazione olografici, per procedimenti di registrazione di immagini oppure per la produzione di lastre da stampa, che sono sviluppabili con solventi organici oppure in soluzioni acquose-alcaline, per la produzione di maschere per serigrafia, come masse per otturazioni dei denti, come adesivi, come adesivi sensibili alla pressione, come resine per laminazione, come "resist" di attacco oppure come "resist" permanenti e come maschere per bloccare la saldatura per circuiti elettronici, per la produzione di oggetti tridimensionali mediante indurimento nella massa (indurimento-UV in stampi trasparenti) oppure secondo il procedimento di stereolitografia, come è descritto per esempio nel brevetto U.S. N. 4.575.330, per la preparazione di materiali compositi (per esempio poliesteri stirolici che possono contenere eventualmente fibre di vetro e altre sostanze ausiliarie) e al-

tre masse a strati densi, per il rivestimento oppure la sigillatura di parti elettroniche oppure come rivestimenti per fibre ottiche.

I composti conformi all'invenzione possono venire impiegati inoltre come iniziatori per polimerizzazioni in emulsione, come iniziatori di una polimerizzazione per il fissaggio di stati strutturali di monomeri e di oligomeri di cristalli liquidi, come iniziatori per il fissaggio di coloranti su materiali organici e per l'indurimento di vernici costituite da polveri.

In vernici si impiegano spesso miscele di un prepolimero con monomeri pluri-insaturi che inoltre contengono anche un monomero mono-insaturo. Il prepolimero, innanzitutto, è determinante per le proprietà della pellicola di vernice, e tramite la sua variazione lo specialista può influire sulle proprietà della pellicola indurita. Il monomero pluri-insaturo funge come agente reticolante che rende insolubile la pellicola di vernice. Il monomero mono-insaturo funge come diluente reattivo per mezzo del quale la viscosità viene fatta diminuire senza che si debba impiegare un solvente.

Resine poliestere insature, per lo più, vengono impiegate in sistemi a due componenti insieme con un

monomero mono-insaturo, preferibilmente con stirolo. Nel caso di "Photoresist" si impiegano i sistemi monocomponente spesso specifici, per esempio polimaleinimmidi, policalconi oppure poliimmidi come sono descritti in DE-OS 2 308 830.

I composti conformi all'invenzione e loro miscele possono venire impiegati inoltre come fotoiniziatori a radicali oppure come sistemi fotoiniziatori per vernici costituite da polveri induribili mediante radiazione. Le vernici costituite da polveri possono essere a base di resine solide e di monomeri contenenti doppi legami reattivi, per esempio maleati, vinileteri, acrilati, acrilammidi e loro miscele. Una vernice costituita da una polvere induribile con raggi ultravioletti con effetto di radicali può venire formulata mediante miscelazione di resine poliestere insature con acrilammidi solide (per esempio metilacrilammido-glicolato metilestere) e con un fotoiniziatore a radicali conforme all'invenzione, per esempio come descritto nella conferenza "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993, di M. Wittig e Th. Gohmann. Parimenti, si possono formulare vernici costituite da polveri induribili con raggi ultravioletti con effetto di radicali mediante miscelazione di resine poliestere in-

sature con acrilati, metacrilati oppure vinileteri solidi e con un fotoiniziatore conforme all'invenzione (oppure con una miscela di fotoiniziatori). Le vernici costituite da polveri possono contenere anche leganti come sono descritti per esempio in DE-A-42 28 514 oppure in EP-A-636 669. Le vernici costituite da polveri induribili con raggi ultravioletti possono contenere anche pigmenti bianchi oppure pigmenti colorati. Così, per esempio, si può impiegare preferibilmente biossido di titanio-rutilo fino a concentrazioni di 50% in peso per ottenere una vernice costituita da una polvere indurita avente un buon potere ricoprente. Il procedimento comprende normalmente un'applicazione a spruzzo elettrostatica oppure tribostatica della polvere sul substrato, per esempio metallo oppure legno, fusione della polvere mediante riscaldamento e, dopo che si è formata una pellicola liscia, indurimento mediante irradiazione del rivestimento con raggi ultravioletti e/o con luce visibile, per esempio usando lampade a mercurio a media pressione, lampade ad alogenuri di metalli oppure lampade a xenon. Un particolare vantaggio delle vernici sotto forma di polveri induribili mediante irradiazione in confronto alle corrispondenti vernici sotto forma di polveri termicamente induribili risiede nel fatto che

il tempo di scorrimento dopo la fusione delle particelle di polveri può venire prolungato a piacere per assicurare la formazione di un rivestimento liscio molto lucente. Contrariamente a sistemi termicamente induribili, le vernici costituite da polveri induribili mediante irradiazione possono venire formulate senza l'effetto indesiderato dell'abbreviazione della durata in modo che esse fondono a temperature più basse. Per questa ragione, esse sono adatte anche come rivestimenti per substrati termosensibili, per esempio legno oppure resine sintetiche. Le formulazioni di polveri di vernici possono contenere, oltre ai fotoiniziatori conformi all'invenzione anche sostanze che assorbono i raggi ultravioletti. Corrispondenti esempi sono riportati precedentemente sotto i punti 1-8.

Le composizioni fotoinduribili conformi all'invenzione sono adatte per esempio come sostanze di rivestimento per substrati di qualsiasi tipo, per esempio legno, materiali tessili, carta, ceramica, vetro, resine sintetiche come poliesteri, polietilentereftalato, poliolefine oppure acetato di cellulosa, in particolare sotto forma di pellicole, e anche metalli come Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg oppure Co e GaAs, Si oppure SiO_2 , sui quali si deve applicare uno strato

protettivo oppure si deve formare un'immagine mediante illuminazione a guisa di immagini.

Il rivestimento del substrato può venire effettuato applicando sul substrato una composizione liquida, una soluzione oppure una sospensione. La scelta del solvente e la concentrazione dipendono principalmente dal tipo della composizione e dal procedimento di rivestimento. Il solvente deve essere inerte, ossia esso non deve presentare alcuna reazione chimica con i componenti e deve potere venire rimosso nuovamente all'atto dell'essiccamento dopo il rivestimento. Adatti solventi sono per esempio chetoni, eteri ed esteri, come metiletilchetone, isobutilmetilchetone, ciclopentanone, cicloesanone, N-metilpirrolidone, diossano, tetraidrofurano, 2-metossietanolo, 2-etossietanolo, 1-metossi-2-propanolo, 1,2-dimetossi-etano, estere etilico dell'acido acetico, estere n-butilico dell'acido acetico ed estere etilico dell'acido 3-etossi-propionico.

La soluzione viene applicata uniformemente su un substrato mediante un noto procedimento di rivestimento per esempio mediante centrifugazione, immersione, rivestimento con racla, un procedimento di colata con tendina, applicazione con pennello, applicazione a spruzzo, in particolare mediante applicazione a

spruzzo elettrostatica e rivestimento con rulli inversi. E' anche possibile applicare lo strato fotosensibile su un supporto temporaneo flessibile e quindi, mediante trasferimento di strato come per esempio una laminazione, rivestire il substrato finito, per esempio un circuito stampato rivestito con rame.

La quantità di applicazione (spessore dello strato) e il tipo del substrato (supporto dello strato) dipendono dal settore di applicazione desiderato. L'intervallo di valori dello spessore dello strato in generale comprende valori tra circa $0,1 \mu\text{m}$ e oltre $10 \mu\text{m}$.

Le composizioni sensibili a una irradiazione conformi all'invenzione vengono applicate come "resist" negativi, che presentano una sensibilità alla luce molto elevata e possono venire sviluppati in un mezzo acquoso-alcalino privo di rigonfiamento. Essi sono adatte come "Photoresist" per l'elettronica ("resist" per galvanostegia, "resist" per attacco, "resist" per bloccare la saldatura), per la preparazione di lastre da stampa, per esempio lastra da stampa "Offset" oppure stampi per serigrafia, per l'impiego nel caso dell'attacco di pezzi stampati oppure per l'impiego come "Mikroresist" nella prepara-

zione di circuiti logici integrati. Corrispondentemente diversi sono i possibili supporti di strati e corrispondentemente diverse sono le condizioni di lavorazione dei substrati rivestiti.

Per registrazioni di informazioni fotografiche si impiegano per esempio pellicole di poliestere, acetato di cellulosa oppure carta rivestita con resina sintetica; per stampi per stampa "Offset" si impiega alluminio particolarmente trattato, per la preparazione di circuiti stampati si impiegano laminati rivestiti con rame e per la preparazione di circuiti logici integrati si impiega "wafer" di silicio. Gli spessori degli strati di materiali fotografici e per stampi per stampa "Offset" di regola sono compresi circa tra $0,5 \mu\text{m}$ e $10 \mu\text{m}$, per circuiti stampati sono compresi tra $0,4 \mu\text{m}$ e circa $2 \mu\text{m}$.

Dopo il rivestimento dei substrati, il solvente, di regola, viene allontanato mediante essiccamento e si ottiene uno strato del "Photoresist" sul supporto.

L'espressione irradiazione "a guisa di immagine" comprende sia l'irradiazione attraverso una fotomaskera, che contiene un predeterminato modello, per esempio una diapositiva, sia l'irradiazione per mezzo di un raggio laser, che, per esempio, viene fatto muovere regolato da un computer al disopra della su-

perficie del substrato rivestito e in questo modo produce un'immagine e anche per mezzo dell'irradiazione con raggi di elettroni regolati da un computer.

Dopo l'irradiazione a guisa di immagine del materiale e prima dello sviluppo, può essere vantaggioso effettuare per breve tempo un trattamento termico. Soltanto le parti irradiate vengono indurite termicamente. Le temperature adottate, in generale, sono comprese tra 50°C e 150°C, preferibilmente tra 80°C e 130°C; il tempo per il trattamento termico, di regola, è compreso tra 0,25 minuti e 10 minuti.

La composizione fotoinduribile può venire impiegata inoltre in un procedimento per la produzione di forme tipografiche oppure di "Photoresist" come è descritto per esempio in DE-A-4013358. La composizione viene irradiata prima, contemporaneamente con oppure dopo l'irradiazione a guisa di immagine per breve tempo con luce visibile avente una lunghezza d'onda di almeno 400 nm, senza maschera.

Dopo l'irradiazione ed eventualmente dopo trattamento termico, i siti non irradiati della fotolacca vengono rimossi in modo di per sé noto usando uno sviluppatore.

Le composizioni conformi all'invenzione, come già indicato, possono venire sviluppate in soluzione

acquosa-alkalina. Adatte soluzioni di sviluppatori acquose-alkaline sono in particolare soluzioni acquose di idrossidi di tetraalchilammonio oppure di silicati, fosfati, idrossidi e carbonati di metalli alcalini. A queste soluzioni eventualmente si possono aggiungere ancora minori quantità di tensioattivi e/o di solventi organici. Solventi organici tipici, che possono venire aggiunti in piccole quantità ai liquidi sviluppatori, sono per esempio cicloesanone, 2-etossietanolo, toluolo, acetone e miscele di tali solventi.

Notevole importanza ha il fotoindurimento per colori da stampa, poichè il tempo di essiccamento dell'agente legante è un fattore determinante per la velocità di produzione di prodotti grafici e deve essere dell'ordine di grandezza di frazioni di secondi. In particolare per la serigrafia sono importanti colori induribili con raggi ultravioletti.

Ben adatte sono le miscele conformi all'invenzione, come già indicato sopra, anche per la preparazione di lastre da stampa. In questo caso, si impiegano per esempio miscele di poliammidi lineari solubili oppure di caucciù stirolo/butadiene oppure di caucciù stirolo/isoprene, poliacrilati oppure polimetilmetacrilati con gruppi carbossilici, alcoli poli-

vinilici oppure uretan-acrilati con monomeri fotopolimerizzabili, per esempio acrilammidi oppure metacrilammidi oppure esteri acrilici oppure esteri metacrilici e un fotoiniziatore. Pellicole e lastre costituite da questi sistemi (umidi oppure secchi) vengono irradiati attraverso la negativa (oppure la positiva) del modello da stampa e le parti non indurite vengono quindi eluite con un adatto solvente.

Un ulteriore settore di impiego del fotoindurimento è il rivestimento di metalli, per esempio nella verniciatura di lamiere e di tubi, di scatole oppure di chiusure di bottiglie e anche il fotoindurimento sui rivestimenti di resine sintetiche, per esempio di rivestimenti per pavimentazioni o per pareti a base di PVC.

Esempi per il fotoindurimento di rivestimenti di carta sono la verniciatura incolore di etichette, di involucri per dischi oppure di copertine di libri.

Parimenti interessante è l'impiego dei composti conformi all'invenzione per l'indurimento di pezzi stampati costituiti da materiali compositi. Il materiale composito è costituito da un materiale matrice autosupportante, per esempio un tessuto di fibre di vetro, oppure anche per esempio da fibre vegetali [vedi K.-P. Mieck e T. Reussmann in Kunststoffe 85

(1995), 366-370], che viene impregnato con la formulazione fotoindurente. Pezzi stampati preparati con i composti conformi all'invenzione costituiti da materiali compositi raggiungono un'elevata stabilità meccanica e una elevata resistenza meccanica. I composti conformi all'invenzione sono impiegabili anche come fotoindurenti in materiali di stampaggio, materiali per impregnazione e materiali per rivestimenti, come sono descritti per esempio in EP-A-7086. Tali masse sono per esempio resine in strati sottili per le quali vengono posti elevati requisiti per ciò che riguarda l'attività di indurimento e la resistenza all'ingiallimento, pezzi stampati rinforzati con fibre, per esempio fotolastre piane, ondulate longitudinalmente oppure ondulate trasversalmente. Procedimenti per la preparazione di tali pezzi stampati, per esempio procedimenti di applicazione a mano, procedimenti di spruzzatura di fibre, procedimenti di centrifugazione oppure procedimenti di avvolgimento sono descritti per esempio da P.H.Selden in "Glasfaserverstärkte Kunststoffe", pagina 610, editore Springer Berlino-Heidelberg-New York 1967. Oggetti di uso, che possono venire preparati per esempio secondo questo procedimento sono imbarcazioni, pannelli di masonite oppure panforti rivestiti con resina sin-

tetica rinforzata con fibre di vetro, tubi, contenitori, ecc. Ulteriori esempi di materiali per formatura, per impregnazione e per rivestimento sono strati sottili di resina-UP per pezzi stampati contenenti fibre di vetro (GFK), per esempio lastre ondulate e laminati di carta. I laminati di carta possono anche essere a base di resine ureiche oppure di resine melamminiche. Lo strato sottile viene prodotto sul supporto (per esempio una pellicola) prima della preparazione del laminato. Le composizioni fotoinduribili conformi all'invenzione possono anche venire impiegate per resine di colata oppure per l'incorporazione di oggetti, per esempio di parti usate in elettronica, ecc. Per l'indurimento si impiegano lampade a vapore di mercurio a media pressione come sono usuali nell'indurimento con raggi ultravioletti. Di particolare interesse, però, sono anche lampade meno potenti, per esempio del tipo TL40W/03 oppure TL40W/05. L'intensità di queste lampade corrisponde circa a quella della luce solare. Per l'indurimento si può impiegare anche luce solare diretta. Un ulteriore vantaggio è costituito dal fatto che il materiale composito può venire rimosso e deformabile dalla sorgente di luce in uno stato plastico, indurito. Avviene quindi il completo indurimento.

Importante è anche l'impiego di composizioni fotoinduribili per procedimenti di formazione di immagini e per la produzione ottica di supporti di informazioni. In questo caso, come già descritto sopra, lo strato (umido oppure secco) applicato sul supporto viene irradiato attraverso ad una fotomaschera con raggi ultravioletti oppure con luce visibile e i siti non irradiati dello strato vengono rimossi mediante trattamento con un solvente (=sviluppatore). L'applicazione dello strato fotoinduribile può avvenire anche nel procedimento di elettroseparazione su metallo. I siti irradiati sono polimeri reticolati e, così, sono insolubili e rimangono sul supporto. Nel caso di una corrispondente colorazione si formano immagini visibili. Se il supporto è uno strato metallizzato, il metallo può venire asportato mediante attacco, dopo l'irradiazione e dopo lo sviluppo sui siti non irradiati oppure può venire rinforzato mediante un'operazione di galvanostegia. In questo modo si possono preparare circuiti stampati elettronici e "Photoresist".

La sensibilità alla luce delle composizioni conformi all'invenzione, di regola, varia dal settore-UV (circa 200 nm) fino a circa 600 nm e, pertanto, comprende un intervallo molto ampio. Un'adatta radiazio-

ne contiene per esempio luce solare oppure luce proveniente da sorgenti luminose artificiali. Come sorgenti luminose, pertanto, si impiega un notevole numero di più svariati tipi. Sono adatte sorgenti puntiformi e anche dispositivi di irradiazioni piani (tappeti di lampade). Esempi sono: lampade ad arco luminoso di carbonio, lampade ad arco luminoso di xenon, dispositivi di irradiazione a vapori di mercurio a media pressione, ad alta pressione e a bassa pressione, eventualmente drogati con alogenuri di metalli (lampade alogene a metalli), lampade a vapori di metalli eccitate con microonde, lampade ad excimeri, tubi fluorescenti superattinici, lampade fluorescenti, lampade ad incandescenza ad argon, lampade a lampo di elettroni, proiettori fotografici, raggi di elettroni e raggi Röntgen, prodotti per mezzo di sincrotroni oppure di plasma-laser. La distanza tra lampada e substrato da irradiare secondo l'invenzione può variare, a seconda dello scopo di applicazione e a seconda del tipo o della intensità delle lampade, per esempio, tra 2 cm e 150 cm. Particolarmente adatte sono sorgenti di raggi laser, per esempio laser a excimer, come laser a cripton-F per l'irradiazione a 248 nm. Si possono impiegare anche laser nel settore visibile. In questo caso, l'elevata sensibilità dei

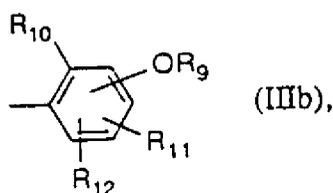
materiali conformi all'invenzione è molto vantaggiosa. Secondo questo metodo si possono preparare circuiti stampati nell'industria elettronica, lastre per stampa Offset litografica oppure lastre per stampa in rilievo e anche materiali di registrazione di immagini fotografici.

Con il termine luce del giorno oppure sorgenti di luce equivalenti alla luce del giorno si deve intendere la radiazione avente lunghezze d'onda di 300-500 nm. Per l'indurimento, deve essere presente in particolare una radiazione avente una lunghezza d'onda di 400-450 nm. Contrariamente all'indurimento-UV usuale con una radiazione avente un'elevata intensità, nell'indurimento con luce del giorno, l'indurimento viene raggiunto facendo agire una radiazione di intensità minore per un periodo di tempo più lungo. Tale radiazione è, per esempio, luce solare, e anche sorgenti di radiazione equivalenti alla luce solare. La luce solare si distingue dalla luce delle sorgenti di irradiazione artificiali usualmente impiegabili nell'indurimento con raggi ultravioletti per ciò che riguarda la sua composizione spettrale e la sua intensità. Le caratteristiche di assorbimento e le proprietà di formazione di radicali di bisacilfosfinosidi conformi all'invenzione sono adatte in modo par-

tiolare a utilizzare la luce solare come sorgente di radiazione naturale per l'indurimento.

I bisacilfosfinossidi conformi all'invenzione, nel corso di 1-30 minuti, in particolare di 1-15 minuti, danno superfici non appiccicose all'atto dell'irradiazione con luce diurna oppure con sorgenti di luce equivalenti alla luce diurna. Le intensità di irradiazione della radiazione utilizzabile per l'indurimento sono nell'intervallo di 25-35 W/cm². Con il termine sorgenti di luce artificiale equivalenti alla luce diurna, come possono venire impiegate per l'indurimento dei composti conformi all'invenzione, si devono intendere dispositivi di irradiazione di bassa intensità, per esempio determinate lampade fluorescenti, per esempio le lampade fluorescenti speciali TL03, TL05 oppure TL09 Philips.

Oggetto dell'invenzione è pertanto anche l'impiego di composti di formula I, in cui R₃ indica un gruppo di formula IIIb



in cui

R₉ indica C₁-C₁₂-alchile, C₂-C₁₂-alchile, che è interrotto da O, C₁-C₄-alchile, che è sostituito con C₃-C₈-

alchenossi, ciclopentile, cicloesile, fenile non sostituito oppure sostituito con 1-4 gruppi C₁-C₄-alchilici e/o C₁-C₄-alcossilici, benzile non sostituito oppure sostituito sull'anello fenilico con 1-4 gruppi C₁-C₄-alchilici e/o C₁-C₄-alcossilici oppure è C₃-C₈-alchenile, oppure R₉ indica un radicale di formula IV oppure di formula V,

X è C₁-C₁₂-alchilene non sostituito oppure sostituito con -OR₁₃, C₃-C₁₈-alchilene interrotto da O, C₄-C₈-alchenilene oppure xililene,

R₁₀ è C₁-C₁₂-alchile, C₃-C₁₈-alchile interrotto da O, C₃-C₈-alchenile, ciclopentile, cicloesile oppure fenile, oppure

R₉ e R₁₀ nella formula IIIb insieme indicano -CH₂CH₂- ,

R₁₁ è idrogeno, C₁-C₁₂-alchile, C₃-C₁₈-alchile interrotto da O, C₃-C₈-alchenile, ciclopentile, cicloesile, fenile oppure -OR₉ e

R₁₃ è C₁-C₄-alchile, per l'indurimento di composti etilenicamente insaturi con luce diurna oppure con sorgenti di luce equivalenti alla luce diurna, e anche un procedimento per l'indurimento di composti polimerizzabili, etilenicamente insaturi, caratterizzato dal fatto che si aggiunge a questi composti almeno un fotoiniziatore di formula I, come definito sopra, e si effettua l'irradiazione con luce diurna oppure

con sorgenti di luce equivalenti alla luce diurna.

Oggetto dell'invenzione è anche l'impiego di composti di formula I per l'indurimento di pezzi stampati costituiti da materiali compositi e anche un procedimento per l'indurimento di pezzi stampati costituiti da materiali compositi con i composti di formula I definiti sopra.

Oggetto dell'invenzione è anche l'impiego delle composizioni conformi all'invenzione per la preparazione di vernici, in particolare vernici bianche per la verniciatura di legno e di metalli oppure di vernici chiare, per la preparazione di vernici colorate, per la preparazione di dispersioni acquose chiare oppure colorate, per la preparazione di vernici costituite da polvere, per la preparazione di colori da stampa, per la preparazione di oggetti tridimensionali mediante indurimento nella massa oppure mediante stereolitografia, per la preparazione di masse per l'otturazione dei denti, per la preparazione di materiali compositi, per la preparazione di lastre da stampa, per la preparazione di maschere per serigrafia, per la preparazione di "Photoresist" per circuiti stampati elettronici, per la preparazione di adesivi, come rivestimento per fibre ottiche oppure come rivestimento o sigillatura di componenti elet-

tronici.

Oggetto dell'invenzione è anche un procedimento per la fotopolimerizzazione di composti aventi doppi legami etilenicamente insaturi, caratterizzato dal fatto che si irradia una composizione come descritta sopra con luce nell'intervallo di 200 fino a 600 nm.

Secondo l'invenzione, questo procedimento viene impiegato anche per la preparazione di vernici, in particolare vernici bianche per verniciatura di legno e di metalli oppure di vernici chiare, per la preparazione di vernici per la verniciatura di elementi strutturali induribili alla luce diurna e per marcature di strade, per la preparazione di materiali compositi, per la preparazione di lastre da stampa, per la preparazione di maschere per serigrafia, per la preparazione di "Photoresist" per circuiti stampati elettronici, per la preparazione di adesivi, per la preparazione di rivestimenti per fibre ottiche, per la preparazione di rivestimenti oppure di sigillature di componenti elettronici e anche per il metodo dell'indurimento nella massa oppure per stereolitografia.

Parimenti oggetto dell'invenzione è un substrato rivestito che è rivestito su almeno una superficie con una composizione indurita come descritta sopra ed

è anche un procedimento per la preparazione fotografica di immagini in rilievo, nel quale un substrato rivestito viene irradiato a guisa di formazione di immagini e quindi le parti non irradiate vengono allontanate con un solvente.

I composti conformi all'invenzione presentano una buona stabilità all'idrolisi. Un ulteriore vantaggio è costituito dal fatto che essi possono venire sciolti molto bene nelle miscele in fase di polimerizzazione e presentano soltanto una molto scarsa volatilità. I valori di ingiallimento delle composizioni fatte indurire con i composti conformi all'invenzione sono scarsi e si ottengono superfici aventi buoni valori di lucentezza. I composti conformi all'invenzione sono adatti anche molto bene per l'indurimento di strati spessi colorati, con i composti conformi all'invenzione si possono fare indurire per esempio strati aventi spessori fino a 300 μm . Gli spessori di strato induribili massimi dipendono dalla concentrazione del TiO_2 . Per esempio, sono possibili contenuti di TiO_2 che arrivano fino a 50%.

I composti conformi all'invenzione, come tali, sono scarsamente gialli e pertanto sono particolarmente adatti per l'impiego come iniziatori. Inoltre, i composti conformi all'invenzione si sbiancano in

modo particolarmente veloce all'atto dell'irradiazione, e ciò è favorevole al loro impiego come iniziatori in particolare in composizioni polimerizzabili, che non devono presentare alcuna colorazione gialla.

Gli esempi che seguono illustrano ulteriormente l'invenzione. Le indicazioni in parti o in percentuali, sia nella rimanente descrizione come anche nelle rivendicazioni di brevetto, si riferiscono al peso, a meno che non venga diversamente indicato.

Se nelle denominazioni di radicali alchilici aventi più di 3 atomi di carbonio non sono indicati speciali isomeri, si tratta, di volta in volta, di isomeri-n.

I) Preparazione di edotti

a) Bromurazione degli idrocarburi aromatici

Esempio 1a: 80 g di 1,3-dibutossibenzolo (0,36 moli) vengono sciolti a temperatura ambiente in 100 ml di tetracloruro di carbonio. Si introducono a porzioni nel corso di 30 minuti 64,25 g di N-bromosuccinimide (0,36 moli) in modo da poter mantenere la temperatura tra 20°C e 30°C. Terminata l'aggiunta, si agita per 1 ora a temperatura ambiente. La miscela di reazione viene filtrata attraverso farina fossile e il solvente viene evaporato completamente. Il prodotto grezzo (110 g) viene sottoposto a distillazione fraziona-

ta a 10^{-1} mbar attraverso una colonna di Vigreux da 10 cm. Così, si ottengono 65 g di 1-bromo-2,4-dibutossibenzolo avente un punto di ebollizione di 112°C a 10^{-1} mbar, sotto forma di un olio giallognolo con resa 60%.

Esempi 2a-18a: I composti degli Esempi 2a-18a vengono preparati secondo il medesimo metodo descritto nell'Esempio 1a.

I composti e i loro punti di ebollizione sono elencati nella Tabella 1.

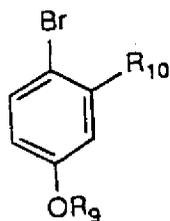
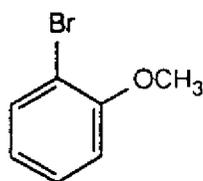


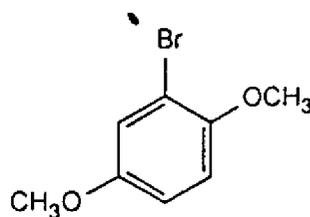
Tabella 1:

| Esempio | R ₉ | R ₁₀ | Punto di ebollizione oppure punto di fusione |
|---------|--|---|---|
| 2a | -C ₂ H ₅ | -H | 36°C/10 ⁻¹ mbar |
| 3a | -C ₃ H ₇ | -H | 43°C/10 ⁻¹ mbar |
| 4a | -C ₄ H ₉ | -H | 52°C/10 ⁻¹ mbar |
| 5a | -CH(CH ₃)C ₂ H ₅ | -H | 65°C/10 ⁻¹ mbar |
| 6a | -Fenile | -H | 92°C/10 ⁻¹ mbar |
| 7a | -CH ₃ | -OCH ₃ | 69°C/10 ⁻¹ mbar |
| 8a | -C ₂ H ₅ | -OC ₂ H ₅ | 86°C/10 ⁻¹ mbar |
| 9a | -C ₃ H ₇ | -OC ₃ H ₇ | 96°C/10 ⁻¹ mbar |
| 10a | -CH(CH ₃) ₂ | -OCH(CH ₃) ₂ | 72°C/10 ⁻¹ mbar |
| 11a | -CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | -OCH ₂ CH(CH ₃) ₂ | 112°C/10 ⁻¹ mbar |
| 12a | -C ₈ H ₁₇ | -OC ₈ H ₁₇ | Olio |
| 13a | -CH ₂ CH ₂ OCH ₃ | -OCH ₂ CH ₂ OCH ₃ | 135°C/10 ⁻² mbar |
| 14a | -C ₅ H ₁₁ | -OC ₅ H ₁₁ | 139°C/10 ⁻¹ mbar |
| 15a | -C ₆ H ₁₃ | -OC ₆ H ₁₃ | 155°C/10 ⁻¹ mbar P. f. < 20°C |
| 16a | -CH ₂ -Fenile | -OCH ₂ -Fenile | |
| 17a | -CH(CH ₃)C ₂ H ₅ | -OCH(CH ₃)C ₂ H ₅ | 105°C/0,04mbar |
| 18a | -C ₄ H ₉ | -CH ₃ | 89°C/10 ⁻¹ mbar |

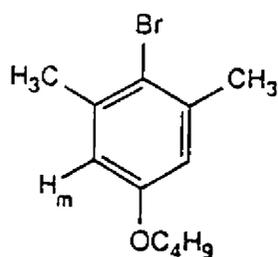
Esempi 20a-25a:



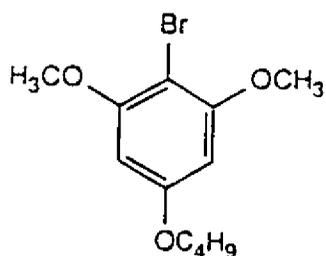
20a



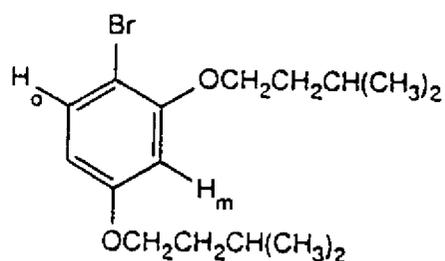
21a



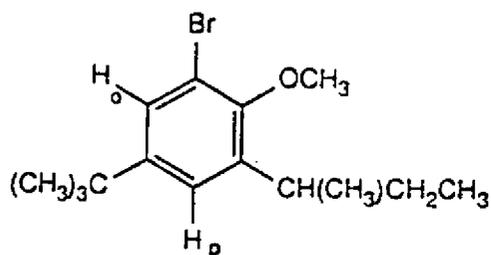
22a



23a



24a



25a

I composti vengono ottenuti secondo il metodo descritto nell'Esempio 1a. Il punto di ebollizione del composto 20a è 223°C, quello del composto 21a è 131°C/10 mm Hg. Specifici valori δ di spostamento-¹H-NMR del composto 22a sono: OCH₂ (Tripletto) 3,90 ppm, H_m 6,36 ppm. Il composto 23a è un prodotto del commercio (punto di fusione 99°C). Specifici valori δ di spostamento-¹H-NMR del composto 24a sono: H_o (doppietto) 3,75 ppm, H_m(doppietto piccolo) 6,47 ppm. Specifici valori del δ di spostamento-¹H-NMR del composto 25a sono: OCH₃ 3,80 ppm, H_o 7,36 ppm, H_p 7,13 ppm.

b) Sintesi dei corrispondenti dietossifosfinossidi

Esempio 1b: Sotto un flusso di azoto si riscaldano a 160°C 61 g di 1-bromo-2,4-dibutossibenzolo (0,20 mo-

li) con 2,50 g di cloruro di nichel(II) (0,019 moli) e si aggiungono goccia a goccia nel corso di 1,5 ore 46,3 g di trietilfosfito (0,278 moli). L'etilbromuro formato viene distillato in modo continuo dalla miscela di reazione. Terminata l'aggiunta, si agita ancora per 1 ora a 160°C. Quindi, la miscela di reazione viene raffreddata a temperatura ambiente, viene trattata con 50 ml di dietilere, viene filtrata attraverso farina fossile e il solvente viene concentrato completamente. Il prodotto grezzo (82 g) viene sottoposto a distillazione frazionata attraverso una colonna di Vigreux da 10 cm a 10^{-1} mbar. Così, si ottengono 42 g di estere dietilico dell'acido (2,4-dibutossi-fenil)-fosfonico con punto di ebollizione 170°C a 10^{-1} mbar, sotto forma di un olio incolore con resa 60%.

Esempi 2b-18b: I composti degli esempi 2b-18b vengono preparati secondo il medesimo metodo descritto nell'Esempio 1b. I composti e i loro punti di ebollizione sono raccolti nella Tabella 2.

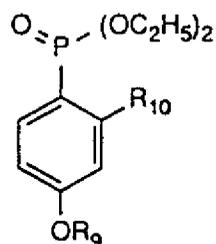
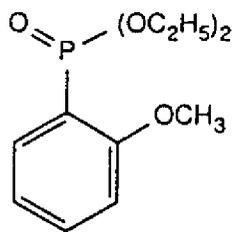


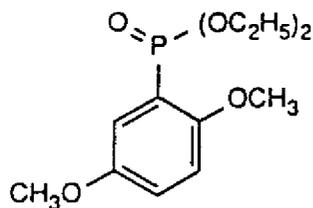
Tabella 2:

| Es. | R ₉ | R ₁₀ | P.e. oppure (P.f.) |
|-----|--|---|-----------------------------|
| 2b | -C ₂ H ₅ | -H | 75°C/10 ⁻¹ mbar |
| 3b | -C ₃ H ₇ | -H | 125°C/10 ⁻¹ mbar |
| 4b | -C ₄ H ₉ | -H | 146°C/10 ⁻¹ mbar |
| 5b | -CH(CH ₃)C ₂ H ₅ | -H | 130°C/10 ⁻¹ mbar |
| 6b | - Fenile | -H | 155°C/10 ⁻¹ mbar |
| 7b | -CH ₃ | -OCH ₃ | 155°C/10 ⁻¹ mbar |
| 8b | -C ₂ H ₅ | -OC ₂ H ₅ | 112°C/10 ⁻¹ mbar |
| 9b | -C ₃ H ₇ | -OC ₃ H ₇ | 153°C/10 ⁻¹ mbar |
| 10b | -CH(CH ₃) ₂ | -OCH(CH ₃) ₂ | 149°C/10 ⁻¹ mbar |
| 11b | -CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | -OCH ₂ CH(CH ₃) ₂ | 155°C/10 ⁻¹ mbar |
| 12b | -C ₈ H ₁₇ | -OC ₈ H ₁₇ | Olio |
| 13b | -CH ₂ CH ₂ OCH ₃ | -OCH ₂ CH ₂ OCH ₃ | 180°C/10 ⁻² mbar |
| 14b | -C ₅ H ₁₁ | -OC ₅ H ₁₁ | 179°C |
| 15b | -C ₆ H ₁₃ | -OC ₆ H ₁₃ | 189°C |
| 16b | -CH ₂ - Fenile | -OCH ₂ -Fenile | 86°C (P.f.) |
| 17b | -CH(CH ₃)C ₂ H ₅ | -OCH(CH ₃)C ₂ H ₅ | 160°C/10 ⁻² mbar |
| 18b | -C ₄ H ₉ | -CH ₃ | 160°C |

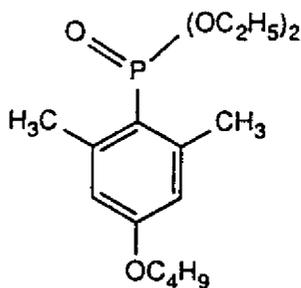
Esempi 20b-25b:



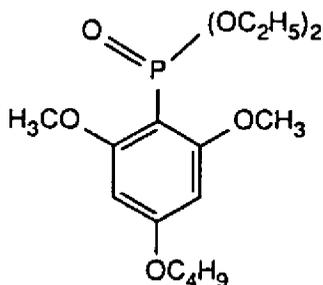
20b



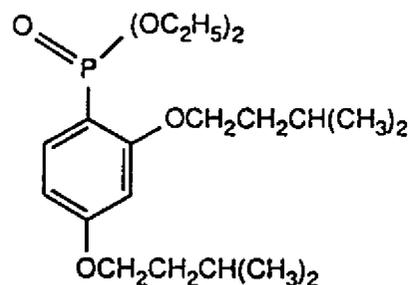
21b



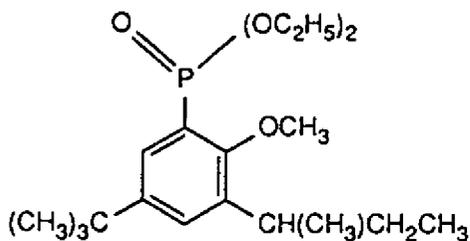
22b



23b



24b



25b

I composti vengono ottenuti analogamente al metodo descritto nell'Esempio 1b. I punti di ebollizione dei composti sono: 20b = 138°C/10⁻¹mbar, 21b = 155°C/10⁻¹ mbar, 22b = 100°C/10⁻¹mbar, 23b = 160°C/10⁻¹mbar, 24b = 180°C/10⁻¹mbar, 25b = 130°C/10⁻¹mbar. Il punto di fusione del composto 23a è 60°C.

c) Idrogenazione dei fosfinossidi ottenuti da b)

Esempio 1c: Sotto atmosfera di azoto e con esclusione dell'umidità si pongono in sospensione 8,23 g di idruro di litio e alluminio (0,217 moli) in 120 ml di dietilere e si tratta a -10°C nel corso di 1,5 ore

goccia a goccia con 25,80 g di estere dietilico dell'acido (2,4-dibutossi-fenil)-fosfonico (0,072 moli). La miscela di reazione viene quindi sottoposta ad agitazione durante la notte a temperatura ambiente. Ad una temperatura compresa tra 0°C e 5°C, si effettua l'idrolisi con 8,0 g di acqua, quindi con 8,0 g di NaOH al 15% e 24 g di acqua, con cautela, sotto forte agitazione, e si forma così un precipitato voluminoso. Si filtra sotto argon attraverso farina fossile, si lava con 50 ml di etere e quindi si concentra il solvente completamente. Così, si ottengono 18,3 g di 2,4-dibutossi-fenil-fosfano sotto forma di un olio con colore lievemente bruno, con resa 92%.

Esempi 2c-18c e 20c-25c: I composti vengono preparati secondo il medesimo modo descritto nell'Esempio 1c. Essi vengono ottenuti sotto forma di oli e vengono ulteriormente impiegati senza ulteriore purificazione o caratterizzazione.

I composti sono rappresentati nella Tabella 3.

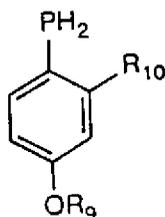
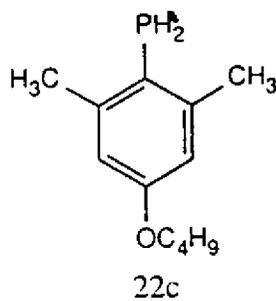
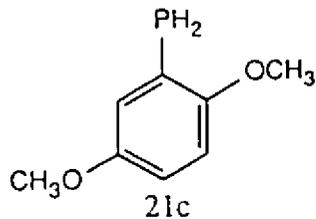
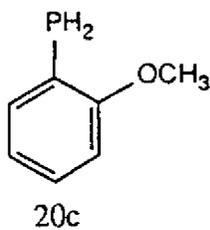
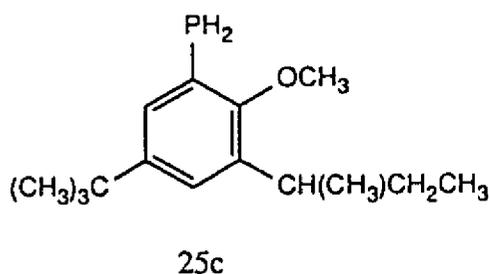
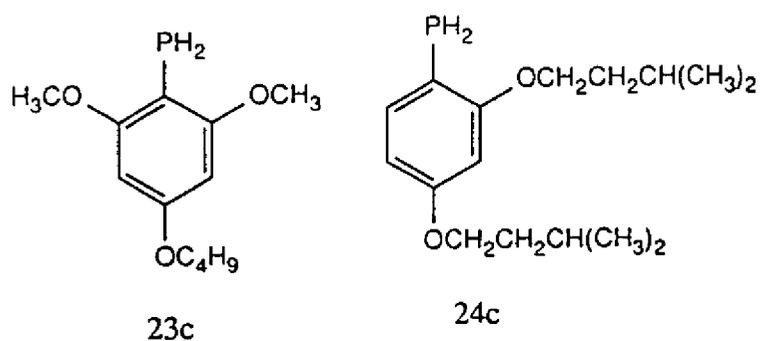


Tabella 3:

| Es. | R ₉ | R ₁₀ |
|-----|--|---|
| 2c | -C ₂ H ₅ | -H |
| 3c | -C ₃ H ₇ | -H |
| 4c | -C ₄ H ₉ | -H |
| 5c | -CH(CH ₃)C ₂ H ₅ | -H |
| 6c | Fenile | -H |
| 7c | -CH ₃ | -OCH ₃ |
| 8c | -C ₂ H ₅ | -OC ₂ H ₅ |
| 9c | -C ₃ H ₇ | -OC ₃ H ₇ |
| 10c | -CH(CH ₃) ₂ | -OCH(CH ₃) ₂ |
| 11c | -CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | -OCH ₂ CH(CH ₃) ₂ |
| 12c | -C ₈ H ₁₇ | -OC ₈ H ₁₇ |
| 13c | -CH ₂ CH ₂ OCH ₃ | -OCH ₂ CH ₂ OCH ₃ |
| 14c | -C ₅ H ₁₁ | -OC ₅ H ₁₁ |
| 15c | -C ₆ H ₁₃ | -OC ₆ H ₁₃ |
| 16c | -CH ₂ - Fenile | -OCH ₂ - Fenile |
| 17c | -CH(CH ₃)C ₂ H ₅ | -OCH(CH ₃)C ₂ H ₅ |
| 18c | -C ₄ H ₉ | -CH ₃ |





II) Preparazione dei composti conformi all'invenzione

Esempio 1: Sotto atmosfera di azoto e con esclusione dell'umidità si sciolgono 16,20 g di diisopropilammina (0,16 moli) in 50 ml di tetraidrofurano e si tratta goccia a goccia tra -10°C e 10°C sotto agitazione per 20 minuti con 100 ml di butillitio (1,6 M in esano (0,16 moli)). La litiodiisopropilammide (LDA) preparata di recente viene introdotta goccia a goccia tra -40°C e -30°C nel corso di 90 minuti, in una soluzione di 18,30 g di 2,4-dibutossi-fenil-fosfano (0,072 moli) e di 29,2 g di 2,4,6-trimetilbenzoilcloruro (0,16 moli) in 150 ml di tetraidrofurano. Terminata l'aggiunta, si agita per 2 ore a -30°C e durante la notte a temperatura ambiente. Alla soluzione, ora gialla, si aggiungono goccia a goccia alla medesima temperatura

50 ml di acqua, si separano le fasi, si anidrifica la fase organica su $MgSO_4$, si filtra e si concentra completamente il solvente. Si ottengono 40 g di olio giallognolo dello stadio P(III). Questo prodotto viene sciolto in 100 ml di toluolo e viene ossidato tra $50^\circ C$ e $60^\circ C$ con 8,20 g di perossido di idrogeno al 30%, goccia a goccia, nel corso di 1 ora. Terminata la reazione, si raffredda a temperatura ambiente, si separano le fasi, si lavano con 30 ml di acqua, con 30 ml di soluzione di bicarbonato di sodio al 10% e quindi con acqua fino a pH neutro. Dopo anidrificazione su $MgSO_4$ e dopo completa evaporazione del solvente, si ottengono 38 g di un olio giallo dello stadio P(V).

Dopo purificazione cromatografica e cristallizzazione in etere di petrolio si ottengono 20 g di bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-(2,4-dibutossifenil)fosfinossido sotto forma di una sostanza solida giallognola con P.f. $118^\circ C-119^\circ C$, con resa 50%.

Analisi elementare:

| | C | H |
|-----------|--------|-------|
| calcolato | 72,53% | 7,70% |
| trovato | 72,65% | 8,07% |

Esempi 2-24: I composti degli Esempi 2-24 vengono preparati analogamente al metodo descritto nell'Esempio 1

impiegando i corrispondenti edotti di formule 2c fino a 18c e 20c fino a 24c. Per la preparazione del composto dell'Esempio 19 viene utilizzata come fosfina lo stesso composto dell'Esempio 1. Per la preparazione dei composti degli Esempi 19, 20 e 21 viene utilizzato il 2,6-dimetossibenzoilcloruro invece del 2,4,6-trimetilbenzoilcloruro. I composti e le loro caratteristiche fisiche sono riassunti nella Tabella 4 che segue.

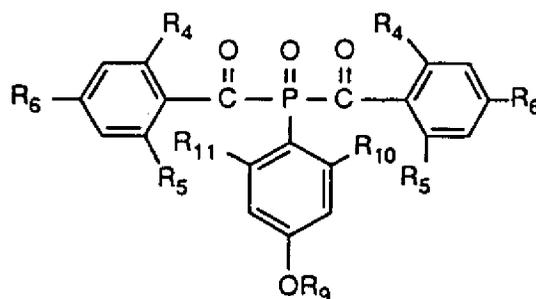


Tabella 4

| Es. | R ₄ =R ₅ | R ₆ | R ₉ | R ₁₀ | R ₁₁ | P.f. [°C] | Analisi elementare | | | |
|-----|--------------------------------|-----------------|--|---|------------------|--------------|--------------------|------|---------|------|
| | | | | | | | calcolato | | trovato | |
| | | | | | | | C% | H% | C% | H% |
| 2 | CH ₃ | CH ₃ | C ₂ H ₅ | H | H | 120 | 72,71 | 6,76 | 72,75 | 7,20 |
| 3 | CH ₃ | CH ₃ | C ₃ H ₇ | H | H | 101 | 73,09 | 6,98 | 72,95 | 6,95 |
| 4 | CH ₃ | CH ₃ | C ₄ H ₉ | H | H | 102 | 73,45 | 7,19 | 73,26 | 7,20 |
| 5 | CH ₃ | CH ₃ | CH(CH ₃)C ₂ H ₅ | H | H | 115 | 73,45 | 7,19 | 73,42 | 7,18 |
| 6 | CH ₃ | CH ₃ | Fenile | H | H | 98 | 75,28 | 6,12 | 75,23 | 6,14 |
| 7 | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | OCH ₃ | H | 177 | 70,28 | 6,53 | 70,00 | 6,62 |
| 8 | CH ₃ | CH ₃ | C ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | H | 182 | 71,13 | 6,96 | 71,26 | 7,27 |
| 9 | CH ₃ | CH ₃ | C ₃ H ₇ | OC ₃ H ₇ | H | 159 | 71,89 | 7,35 | 71,99 | 7,34 |
| 10 | CH ₃ | CH ₃ | CH(CH ₃) ₂ | OCH(CH ₃) ₂ | H | 170 | 71,89 | 7,35 | 71,82 | 7,39 |
| 11 | CH ₃ | CH ₃ | CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | OCH ₂ CH(CH ₃) ₂ | H | 146 | 72,58 | 7,70 | 72,42 | 7,82 |
| 12 | CH ₃ | CH ₃ | C ₈ H ₁₇ | OC ₈ H ₁₇ | H | 75 | 74,75 | 8,81 | 74,68 | 8,87 |
| 13 | CH ₃ | CH ₃ | CH ₂ CH ₂ OCH ₃ | OCH ₂ CH ₂ OCH ₃ | H | 130 | 67,83 | 6,94 | 67,66 | 7,04 |
| 14 | CH ₃ | CH ₃ | C ₅ H ₁₁ | OC ₅ H ₁₁ | H | 91 | 73,20 | 8,02 | 73,10 | 8,15 |
| 15 | CH ₃ | CH ₃ | C ₆ H ₁₃ | OC ₆ H ₁₃ | H | 102 | 73,76 | 8,31 | 73,62 | 8,42 |
| 16 | CH ₃ | CH ₃ | CH ₂ -Fenile | OCH ₂ -Fenile | H | 141 | 76,16 | 6,24 | 75,98 | 6,28 |
| 17 | CH ₃ | CH ₃ | CH(CH ₃)C ₂ H ₅ | OCH(CH ₃)C ₂ H ₅ | H | 118 | 72,58 | 7,70 | 72,51 | 7,78 |
| 18 | CH ₃ | CH ₃ | C ₄ H ₉ | CH ₃ | H | 81 | 73,79 | 7,39 | 73,77 | 7,38 |
| 19 | OCH ₃ | H | C ₄ H ₉ | OC ₄ H ₉ | H | 129 | 64,21 | 6,57 | 64,12 | 6,65 |
| 20 | OCH ₃ | H | C ₄ H ₉ | CH ₃ | H | 128 | 64,44 | 6,15 | 64,39 | 6,29 |
| 21 | OCH ₃ | H | C ₈ H ₁₇ | OC ₈ H ₁₇ | H | 82 | 67,59 | 7,80 | 67,13 | 7,79 |
| 22 | CH ₃ | CH ₃ | C ₄ H ₉ | CH ₃ | CH ₃ | 118 | 74,11 | 7,58 | 74,14 | 7,70 |
| 23 | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | OCH ₃ | OCH ₃ | 181 | 68,49 | 6,54 | 68,63 | 6,60 |
| 24 | CH ₃ | CH ₃ | (CH ₂) ₂ CH- (CH ₃) ₂ | O(CH ₂) ₂ CH- (CH ₃) ₂ | H | 102 | 73,20 | 8,02 | 73,22 | 8,05 |

Esempio 25: Preparazione di bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-2-metossifenil-fosfinossido.

Il composto del titolo viene ottenuto secondo il metodo descritto nell'Esempio 1 impiegando il composto dell'Esempio 20c come edotto, con un punto di fusione di 168°C.

Analisi elementare:

| | | |
|------------|-----------|--------------------|
| calcolato: | C: 72,31% | trovato: C: 72,33% |
| | H: 6,52% | H: 6,71% |

Esempio 26: Preparazione di bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-2,5-dimetossifenil)-fosfinossido

Il composto del titolo viene ottenuto secondo il metodo descritto nell'Esempio 1 impiegando il composto dell'Esempio 21c come edotto, con un punto di fusione di 161°C.

Analisi elementare:

| | | |
|------------|-----------|--------------------|
| calcolato: | C: 70,28% | trovato: C: 70,41% |
| | H: 6,53% | H: 6,50% |

Esempio 27: Preparazione di bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-[3-i-butil-5-t-butil-2-metossifenil]-fosfinossido

Il composto del titolo viene ottenuto secondo il metodo descritto nell'Esempio 1 impiegando il composto dell'Esempio 25c come edotto, con un punto di fusione <20°C.

Analisi elementare:

| | | |
|------------|-----------|--------------------|
| calcolato: | C: 74,84% | trovato: C: 74,79% |
| | H: 8,25% | H: 8,25% |

III) Esempi di impiego

Esempio 28: Fotoiniziatore conforme all'invenzione in una vernice chiara

Si prepara una vernice chiara induribile con raggi ultravioletti mediante miscelazione di 99,5 parti di [®]Roskydal 502 (= resina poliestere insatura 66% e stirolo 34%; Ditta Bayer e

0,5 parti di Byk 300 (sostanza ausiliaria dello scorrimento; Ditta Byk-Mallinckrodt)

In questa formulazione di vernici si introducono 2 parti di una miscela di fotoiniziatori costituita da 95% di 1-benzoil-1-idrossi-1-metiletano e 5% del fotoiniziatore dell'Esempio 1. La vernice viene applicata, con una racla dotata di fessura da 200 µm su un pannello di masonite e quindi viene fatta indurire. L'indurimento viene effettuato collocando il campione su un nastro trasportatore che viene fatto muovere con una velocità di 3 m/minuto facendolo passare al disotto di due lampade a mercurio a media pressione da 80W/cm (Aetek, USA). Si determina la durezza con il pendolo (secondo König-DIN 53157) del rivestimento resistente allo sfregamento. I risultati sono

raccolti nella Tabella 5.

Tabella 5

| Composto dell'E- sempio | Durezza de- terminata con il pen- dolo [s] |
|----------------------------|---|
| 1 | 94 |
| 2 | 106 |
| 3 | 104 |
| 4 | 105 |
| 5 | 104 |
| 6 | 94 |
| 7 | 104 |
| 8 | 106 |
| 9 | 109 |
| 10 | 108 |
| 11 | 104 |
| 12 | 401 |
| 25 | 104 |
| 26 | 102 |

Esempio 29: Fotoiniziatore conforme all'invenzione in una vernice bianca

Si prepara una vernice bianca induribile con raggi ultravioletti mediante miscelazione di
67,5 parti di [®]Ebecryl 830 (poliestereacrilato della

Ditta UCB. Belgio)

5,0 parti di 1,6-esandioldiacrilato

2,5 parti di trimetilolpropantriacrilato

25,0 parti di R-TC2 (biossido di titanio-rutilo; Ditta Tioxide e

2,0 parti del composto conforme all'invenzione.

La vernice viene applicata, con una racla dotata

di fessura da 150 μm , su un pannello di masonite e viene quindi fatta indurire. L'indurimento viene effettuato ponendo il campione su un nastro trasportatore che viene fatto muovere con una velocità di 3 m/minuto al disotto di una Fusion D da 120 W/cm e al disotto di una lampada a mercurio a media pressione da 80 W/cm (Hanovia, USA). Quindi, si effettua la successiva irradiazione con lampade fluorescenti del tipo Philips TL40W/03 per 15 minuti. Si determinano la durezza con il pendolo (PH) secondo König (DIN 53157) e l'indice di ingiallimento (YI) secondo ASTM D 1925-70. Quanto più elevata è la durezza determinata con il pendolo, tanto più reattivo è l'iniziatore. Quanto più basso è il valore YI, tanto minore è l'ingiallimento. I risultati sono riportati nella Tabella 6.

Tabella 6

| Composto dell'Es. | PH [s] | YI |
|-------------------|--------|-----|
| 1 | 131 | 0,9 |
| 2 | 157 | 2,0 |
| 3 | 160 | 1,9 |
| 4 | 168 | 1,9 |
| 5 | 136 | 1,6 |
| 6 | 136 | 1,2 |
| 7 | 143 | 1,6 |
| 10 | 138 | 1,3 |
| 11 | 142 | 1,5 |
| 12 | 144 | 1,0 |
| 26 | 154 | 1,2 |

Esempio 30: Fotoiniziatore conforme all'invenzione in una vernice bianca

Si prepara una vernice bianca induribile con raggi ultravioletti mediante miscelazione di

76,5 parti di [®]Ebecryl 830 (poliestereacrilato della Ditta UCB. Belgio)

5,7 parti di 1,6-esandioldiacrilato

2,8 parti di trimetilolpropantriacrilato

15,0 parti di R-TC2 (biossido di titanio-rutilo; Ditta Tioxide e

1,6 parti di una miscela di fotoiniziatori costituita da 38% in peso del composto da esaminare conforme all'invenzione e 62% in peso di 1-benzoil-1-idrossi-1-metil-etano.

La vernice viene applicata su un pannello di masonite usando una racla con fessura da 150 μm e viene quindi fatta indurire. L'indurimento viene effettuato ponendo il campione due volte su un nastro trasportatore che viene fatto muovere con una velocità di 10 m/minuto facendolo passare al disotto di una Fusion D da 120 W/cm e al disotto di una lampada a mercurio a media pressione da 80 W/cm (Hanovia, USA). Quindi, si effettua la successiva irradiazione con lampade fluorescenti del tipo Philips TL40W/03 per 15 minuti. Si determina la durezza con il pendolo (PH) secondo

König (DIN 53157) e l'indice di ingiallimento (YI) in ASTM D 1925-70. Quanto più elevata è la durezza determinata con il pendolo, tanto più reattivo è l'iniziatore. Quanto più basso è il valore YI, tanto minore è l'ingiallimento. I risultati sono riportati nella Tabella 7.

Tabella 7

| Composto dell'Es. | PH [s] | YI |
|-------------------|--------|------|
| I | 139 | -0,2 |
| II | 144 | -0,1 |

Esempio 31: Indurimento di una formulazione di una vernice bianca con luce solare

Si prepara una formulazione di vernice bianca da 67,5 parti di [®]Ebecryl 830 (poliestere acrilato della Ditta UCB. Belgio)

5,0 parti di 1,6-esandioldiacrilato

2,5 parti di trimetilolpropantriacrilato

25,0 parti di R-TC2 (biossido di titanio-rutilo; Ditta Tioxide e

2,0 parti del composto fotoiniziatore dell'Esempio 18.

La formulazione viene applicata, usando una ra-

cla con fessura da 100 μ , su lamiera di alluminio "coil coated" e viene esposta alla luce solare diretta (intensità dell'irradiazione = 25 W/cm²). Dopo 10 minuti, il rivestimento è indurito e non è appiccicoso sulla superficie.

Esempio 32:

La formulazione di vernice bianca dell'Esempio 31 viene applicata su pannelli di masonite in strati aventi uno spessore di 1 mm e viene fatta indurire sotto due lampade a vapore di mercurio a media pressione da 80 W/cm (Aetek, USA) con una velocità del nastro trasportatore di 10 m/minuto. Indi, lo strato superiore indurito viene separato dal substrato liquido, e viene lavato con acetone ed essiccato. Si misura lo spessore dello strato della pellicola di vernice così ottenuta. I risultati sono raccolti nella Tabella 8.

Tabella 8

| Composto dell'Esempio | Spessore dello strato [μ m] |
|-----------------------|----------------------------------|
| 11 | 142 |
| 12 | 143 |
| 13 | 145 |
| 14 | 140 |
| 15 | 140 |
| 17 | 143 |

Esempio 33: Indurimento di un materiale composito stratificato

Si prepara una formulazione da
98,0 parti di [®]Roskydal 500A, poliestere insaturo/stirololo (Bayer, Germania)
1,0 parti del fotoiniziatore dell'Esempio 14
1,0 parti di benzoilperossido

Si comprimono saldamente uno strato costituito da 6 strati di un feltro di fibre di vetro e la formulazione di cui sopra. Il rapporto in peso tra tessuto di fibre di vetro e formulazione è 1:1. Quindi, si effettua irradiazione per 1 minuto sotto lampade del tipo TL 40W/03 (Philips). Il materiale viene fatto indurire. Quindi, si riscalda per 30 minuti a 170°C nel forno. Il completo indurimento avviene formando un materiale composito molto stabile.

Esempio 34: Preparazione di una lastra da stampa flexografica

a) 1,13 parti di [®]Irganox 565 (antiossidanti; Ciba-Geigy, Svizzera), 0,03 parti di [®]Ceres Black (Pigment, Sudan Black N. 86015; Fluka, Svizzera) e 0,3% oppure 0,4% del fotoiniziatore da esaminare vengono sciolte ad una temperatura massima di 50°C sotto agitazione per 30 minuti in 41,54 parti di 1,6-esandioldiacrilato (HDDA). 332,30 parti di [®]Cariflex

TR 1107 (copolimero a blocco costituito da poliisoprene e da polistirolo; Shell Chemie, Olanda) vengono fatte fondere con 2 g di eccesso per 10 minuti a 140°C sulla calandra ottenendo una pelle. A 110°C si inizia con l'aggiunta goccia a goccia della soluzione di HDDA precedentemente applicata. L'aggiunta goccia a goccia dura circa 15 minuti. Quindi, la formulazione totale viene omogeneizzata ancora per 15 minuti a 100°C sulla calandra. Dopo il prelievo dalla calandra, la pelle grezza viene posta tra due lamine di Teflon e viene fatta raffreddare in una pressa raffreddata con acqua ad una pressione di 100 kp/cm². 70 g della pelle vengono inseriti in un telaio di una pressa avente uno spessore di 2 mm tra due fogli di poliestere da 76 µm e vengono pressati ottenendo lastre aventi uno spessore di 2 mm, riscaldando il "Sandwich" dapprima per un minuto senza applicazione di pressione tra le superfici di una seconda pressa preriscaldata a 90°C e quindi effettuando la pressatura per 10 minuti con una pressione della pressa di 200 kp/cm². Il "Sandwich" viene quindi raffreddato nella prima pressa, raffreddata con acqua a 15°C per 10 minuti, con una pressione della pressa di 200 kp/cm² e quindi viene ritagliato via dal telaio della pressa.

b) Ora, per la determinazione del tempo di irradiazione ottimale per la formazione di zoccolo dalla lastra rivestita su entrambi i lati con un foglio di poli-
liestere, si ritaglia una striscia di 4x24 cm. Questa striscia viene irradiata facendo spostare una maschera tra 9 percorsi di irradiazione ciascuno di 20 secondi gradualmente in un dispositivo di irradiazione BASF Nyloprint con tubi Nyloprint 2051 da 20 W. Sulle strisce si forma un modello di indurimento costituito da dieci pezzi tagliati, al quale corrispondono i tempi di irradiazione 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 s. La lastra viene fatta ruotare e una striscia intermedia avente una larghezza di 1,5 cm viene coperta nella direzione longitudinale. Tutta la struttura viene ricoperta con una pellicola sottile trasparente ai raggi ultravioletti, viene aspirata sotto vuoto sul tavolo di irradiazione e viene irradiata per 6 minuti. La lastra irradiata viene sviluppata lavando le zone non sufficientemente reticolate nel dispositivo di lavaggio rotondo BASF Nyloprint a 20°C con una soluzione di lavaggio costituita da una miscela 4:1 di tetracloroetilene e n-butanolo. 5 minuti dopo l'essiccamento per 1 ora a 80°C nel forno a circolazione d'aria, la lastra viene immersa per il fissaggio in una soluzione di bromo allo 0,4% e, per

la neutralizzazione, viene immersa per 10 secondi in una soluzione acquosa di tiosolfato di sodio/carbonato di sodio all'1,15%. Quindi, si effettua il lavaggio con acqua deionizzata per 30 secondi. Si valuta la striscia intermedia della lastra così trattata. Si determina il tempo di irradiazione che porta alla formazione di uno zoccolo da 1400 μm (= tempo di irradiazione sul lato posteriore).

c) Un pezzo di un "Sandwich" di lastre preparate come indicato sotto a) viene irradiato su tutta la superficie con il tempo di irradiazione determinato sotto b) per la formazione di uno zoccolo delle lastre. Quindi, la lastra viene fatta ruotare, la pellicola di poliestere viene rimossa e si applica un negativo di prova con 4 campi. L'irradiazione di 4 settori di prova del negativo in esame viene effettuata gradualmente impiegando una maschera di spostamento. Il primo campo viene irradiato per 6 minuti, il tempo di irradiazione dei campi 2-4 viene di volta in volta aumentato di 1 minuto. Sviluppo e fissaggio della lastra vengono effettuati come descritto sopra. La lastra viene quindi irradiata su tutta la superficie ancora per 6 minuti su entrambi i lati. Si determina il tempo di irradiazione necessario per ottenere un valore di tonalità di 2% e di 3% (= tempo di irra-

diazione del lato anteriore).

La profondità del foro della lastra da stampa finita viene misurata usando il microscopio, l'altezza del rilievo viene misurata usando un apparecchio di misurazione di spessore di strato. I risultati sono rilevabili dalla Tabella 9.

Tabella 9

| Composto dell'Esempio | Concentrazione [%] | Tempo di irradiazione Lato posteriore [s] | Tempo di irradiazione Lato anteriore fino al valore di t_{90} | | Profondità del foro [μm] | Altezza del rilievo [μm] |
|-----------------------|--------------------|---|---|----|---------------------------------------|---------------------------------------|
| | | | 2% | 3% | | |
| 11 | 0,3 | 80 | 8 | 6 | 10 | 480-550 |
| 11 | 0,4 | 80 | 9 | 6 | 10 | 600-650 |
| 14 | 0,3 | 80 | 8 | 6 | - | 450-600 |
| 14 | 0,4 | 85 | 7 | 6 | 20 | 450-550 |
| 15 | 0,3 | 70 | 8 | 6 | 10 | 400-420 |
| 15 | 0,4 | 65 | 7 | 6 | 12 | 500-540 |
| 17 | 0,3 | 70 | 6 | 6 | 20 | 380-400 |
| 17 | 0,4 | 75 | >9 | 7 | 10 | 600-650 |

Esempio 35: Prova di reattività in una vernice chiara ("resist" di attacco)

Mediante miscelazione dei componenti che seguono si prepara una composizione fotoinduribile:

50,0 g di uretan-acrilato [®]Actilan AJ20, Société National des Poudres et Explosifs

10,0 g di dipentaeritritolo-monoidrossi-pentaacrilato [®]SR 399, Sartomer Co.

15,0 g di tripropilenglicol-diacrilato, Sartomer Co.

15,0 g di N-vinilpirrolidone, Fluka

10,0 g di trimetilolpropantriacrilato, Degussa

0,3 g di una sostanza ausiliaria dello scorrimento

®Byk 300, Byk-Mallinckrodt.

Porzioni di questa composizione vengono mescolate con 0,4% oppure 1%, riferito alla quantità totale, del fotoiniziatore conforme all'invenzione mediante agitazione per 1 ora a 60°C. Tutte le operazioni vengono effettuate con luce rossa. I provini trattati con l'iniziatore vengono applicati con una racla da 100 µm su foglio di alluminio da 300 µm. Lo spessore dello strato secco è 60-70 µm. Su questa pellicola si applica un foglio di poliestere avente uno spessore di 76 µm e su questo si applica un negativo di prova standardizzato con 21 graduazioni di diversa densità ottica (cuneo di Stauffer). Il campione viene coperto con una seconda pellicola trasparente a raggi ultravioletti e viene pressato sotto vuoto su una lastra di metallo. L'irradiazione viene effettuata in una prima serie di prove per 5 secondi, in una seconda serie di prove per 10 secondi e in una terza serie di prove per 20 secondi ad una distanza di 30 cm usando una lampada Sylvania MO61/5kW drogata con ferro. Dopo l'irradiazione, i fogli e la maschera vengono rimossi e lo strato irradiato viene sviluppato in un bagno ad

ultrasuoni a 23°C in etanolo per 10 secondi. L'essiccamento viene effettuato a 40°C per 5 minuti in un forno a circolazione d'aria. La sensibilità del sistema di iniziatori impiegato viene caratterizzata dalla indicazione dell'ultima graduazione del cuneo non appiccicosa con formazione di immagine. Quanto più elevato è il numero delle graduazioni, tanto più sensibile è il sistema esaminato.

I risultati sono raccolti nella Tabella 10.

Tabella 10

| Composto dell'E- sempio | Concen- trazione [%] | Numero delle graduazioni con formazione di imma- gine dopo un tempo di irradiazione di | | |
|----------------------------|----------------------------|---|------|------|
| | | 5 s | 10 s | 20 s |
| 15 | 0,4 | 10 | 13 | 15 |
| 15 | 1,0 | 12 | 14 | 17 |
| 14 | 0,4 | 10 | 12 | 15 |
| 14 | 1,0 | 12 | 14 | 17 |

Esempio 36: Fotoindurimento di una miscela di acrilati

Si prepara una composizione fotoinduribile mediante miscelazione dei seguenti componenti:

| | Contenuto di sostanza solida |
|---|---------------------------------|
| 150,30 g di *Scripset 540 (soluzione al 30% di copolimero polistirolo-anidride ma- leica in acetone; Monsanto | 45,1 g |
| 48,30 g di trimetilolpropantriacrilato | 48,3 g |
| 6,60 g di polietilenglicoldiacrilato | 6,6 g |
| | <hr/> |
| | 100,0 g |

Porzioni aventi questa composizione vengono mescolate con di volta in volta 0,4% e 1% di fotoiniziatore, riferito al contenuto di sostanza solida. Tutte le operazioni vengono effettuate sotto luce rossa oppure sotto luce gialla. I provini trattati con l'iniziatore vengono applicati, in uno spessore di 150 μm , su foglio di alluminio da 200 μm (10 x 15 cm). Il solvente viene allontanato mediante riscaldamento a 60°C per 15 minuti nel forno a circolazione d'aria. Sullo strato liquido si applica un foglio di poliestere avente uno spessore di 76 μm e su questo si applica un negativo di prova standardizzato con 21 graduazioni aventi diversa densità ottica (cuneo di Stauffer). Si applica un secondo foglio di poliestere e si fissa il laminato così ottenuto su una lastra di metallo. Il provino viene quindi irradiato con una lampada MO61/5kW ad una distanza di 30 cm, in particolare in una prima serie di prove per 10 secondi, in

una seconda serie di prove per 20 secondi ed in una terza serie di prove per 40 secondi. Dopo l'irradiazione, i fogli e la maschera vengono rimossi, lo strato irradiato viene sviluppato in un bagno ad ultrasuoni per 120 secondi con una soluzione acquosa allo 0,85% di carbonato di sodio e viene quindi essiccato a 60°C per 15 minuti nel forno ad aria circolante. La sensibilità del sistema iniziatore impiegato viene caratterizzata dall'indicazione dell'ultima graduazione del cuneo con riproduzione di immagine non appiccicosa. Quanto più elevato è il numero delle graduazioni, tanto più sensibile è il sistema. Un aumento di due graduazioni significa circa un raddoppio della velocità di indurimento. I risultati sono rappresentati nella Tabella 11.

Tabella 11

| Composto dell'Esempio | Concentrazione [%] | Numero delle graduazioni con formazione di immagine dopo un tempo di irradiazione di | | |
|-----------------------|--------------------|--|------|------|
| | | 10 s | 20 s | 40 s |
| 15 | 0,4 | 8 | 10 | 12 |
| 15 | 1,0 | 10 | 12 | 14 |
| 14 | 0,4 | 8 | 10 | 12 |
| 14 | 1,0 | 10 | 12 | 15 |

Esempio 37: Fotoindurimento di una miscela monomero-polimero (prova di reattività in un "Resist" di sal-

datura)

Si prepara una composizione fotoinduribile mediante miscelazione dei seguenti componenti:

37,64 g di [®]Sartomer SR 444, pentaeritritolo-triacrilato,
(Sartomer Company, Westchester)

10,76 g di [®]Cymel 301, esametossimetilmelamina
(cianammide)

47,30 g di [®]Carboset 525, poliacrilato termoplastico
con gruppi carbossilici (B.F. Goodrich)

4,30 g di polivinilpirrolidone PVP (GAF)

100,00 g di questa composizione vengono mescolati con
319,00 g di cloruro di metilene e
30,00 g di metanolo.

Porzioni di questa composizione vengono mescolate con di volta in volta 0,4% e 1% del fotoiniziatore da esaminare, riferito al contenuto di sostanza solida. Tutte le operazioni vengono effettuate sotto luce rossa. I provini trattati con l'iniziatore vengono applicati, con uno spessore dello strato secco di 35 μm , su un foglio di alluminio da 200 μm (10 x 15 cm). Il solvente viene allontanato mediante riscaldamento a 60°C per 15 minuti nel forno ad aria circolante. Su questo strato liquido si applica un foglio di poliestere avente uno spessore di 76 μm e su questo si applica un negativo di prova standardizzato con 21 gra-

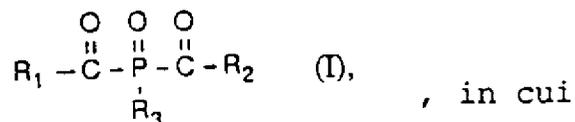
graduazioni di diversa densità ottica (cuneo di Stauffer). Con un secondo foglio trasparente ai raggi ultravioletti il campione viene ricoperto e viene pressato su una lastra di metallo per mezzo del vuoto. Il provino viene quindi irradiato con una lampada MO61/5kW ad una distanza di 30 cm, in particolare, in una prima serie di prova per 10 secondi, in una seconda serie di prova per 20 secondi e in una terza serie di prova per 40 secondi. Dopo l'irradiazione, i fogli e la maschera vengono rimossi, lo strato irradiato viene sviluppato in un bagno ad ultrasuoni per 240 secondi con una soluzione acquosa allo 0,85% di carbonato di sodio e viene quindi essiccato a 60°C per 15 minuti nel forno a circolazione d'aria. La sensibilità del sistema iniziatore impiegato viene caratterizzata dall'indicazione dell'ultima graduazione del cuneo non appiccicosa con formazione di immagine. Quanto più elevato è il numero delle graduazioni, tanto più sensibile è il sistema. Un aumento di due graduazioni significa circa un raddoppio della velocità di indurimento. I risultati sono indicati nella Tabella 12.

Tabella 12

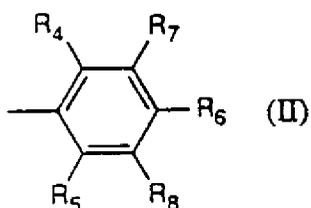
| Composto dell'E- sempio | Concen- trazione [%] | Numero delle graduazioni con formazione di immagine dopo un tempo di irradiazione di | | |
|----------------------------|----------------------------|--|------|------|
| | | 10 s | 20 s | 40 s |
| 15 | 0,4 | 7 | 9 | 11 |
| 15 | 1,0 | 9 | 11 | 13 |
| 14 | 0,4 | 8 | 10 | 12 |
| 14 | 1,0 | 10 | 12 | 14 |

RIVENDICAZIONI

1. Composti di formula I



R_1 e R_2 sono uguali oppure diversi e rappresentano un radicale di formula II

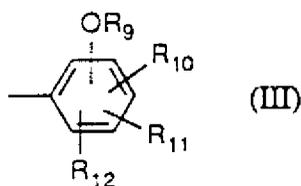


in cui

R_4 e R_5 indipendentemente l'uno dall'altro indicano C_1 - C_{12} -alchile oppure C_1 - C_{12} -alcossi e

R_6 , R_7 e R_8 indipendentemente l'uno dall'altro indicano idrogeno, C_1 - C_{12} -alchile, C_1 - C_{12} -alcossi oppure alogeno,

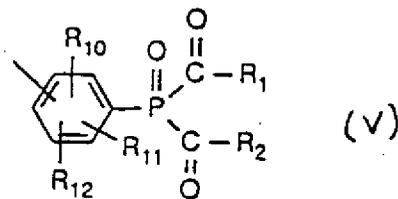
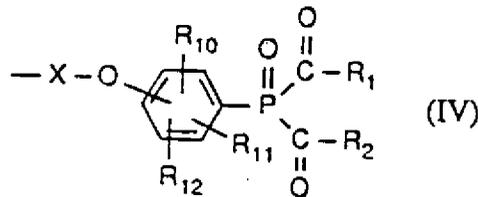
R_3 rappresenta un radicale di formula III



in cui

R_9 è C_1 - C_{20} -alchile, C_2 - C_{20} -alchile, che è interrotto da O, C_1 - C_4 -alchile sostituito con C_2 - C_{12} -alchenossi, C_1 - C_{20} -alchile sostituito con alogeno, C_5 - C_6 -cicloalchile, fenile non sostituito oppure sostituito

con 1-4 gruppi C₁-C₄-alchilici e/o gruppi C₁-C₄-alcossilici, naftile non sostituito oppure sostituito con 1-4 gruppi C₁-C₄-alchilici e/o C₁-C₄-alcossilici, fenil-C₁-C₅-alchile non sostituito oppure sostituito sull'anello fenilico con 1-4 gruppi C₁-C₄-alchilici e/o gruppi C₁-C₄-alcossilici, C₂-C₁₂-alchenile, -CF₃ oppure $-\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2$, oppure R₉ indica un radicale di formula IV oppure V



in cui

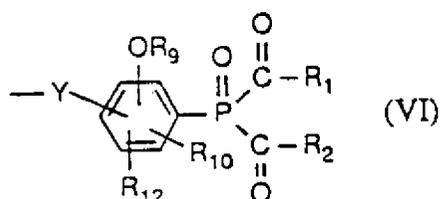
R₁ e R₂ hanno il significato indicato sopra,

X è C₁-C₁₆-alchilene non sostituito oppure sostituito con -OR₁₃, C₂-C₂₀-alchilene interrotto da O, C₄-C₁₂-alchenilene oppure xililene,

R₁₀ è idrogeno, C₁-C₂₀-alchile, C₂-C₁₈-alchile interrotto da O, C₂-C₁₂-alchenile, ciclopentile, cicloesile, fenile non sostituito oppure sostituito con 1 oppure

2 gruppi C₁-C₄-alchilici o/e C₁-C₄-alcossilici, oppure è -OR₉ ,

R₁₁ è idrogeno, C₁-C₂₀-alchile, C₂-C₁₈-alchile interrotto da O, C₂-C₁₂-alchenile, ciclopentile, cicloesile, fenile non sostituito oppure sostituito con 1 oppure 2 gruppi C₁-C₄-alchilici o/e C₁-C₄-alcossilici oppure rappresenta -OR₉ oppure rappresenta un radicale di formula VI



oppure

R₉ e R₁₁ nella formula III, insieme, indicano -CH₂CR₁₄R₁₅- oppure -C(CH₃)₂CH=CH-,

oppure

R₁₀ e R₁₁ , insieme con gli atomi ai quali sono legati, formano un anello del benzolo che è non sostituito oppure è sostituito con 1 oppure 2 gruppi C₁-C₄-alchilici e/o C₁-C₄-alcossilici,

R₁₂ rappresenta idrogeno oppure -OR₉ ,

R₁₃ indica C₁-C₈-alchile,

R₁₄ e R₁₅ indipendentemente l'uno dall'altro indicano idrogeno, C₁-C₈-alchile, fenile oppure -CH₂OR₁₃ , oppure R₁₄ e R₁₅ , insieme con l'atomo di carbonio al qua-

le sono legati, formano un anello C₅-C₆-cicloalchilico,

Y indica un legame semplice, -CR₁₆R₁₇-, -NR₁₈-, -S-, -SO₂-, -(CH₂)_m- oppure -CH=CH-,

R₁₆ indica idrogeno, metile oppure etile,

R₁₇ è idrogeno oppure C₁-C₄-alchile,

R₁₈ indica idrogeno, C₁-C₁₂-alchile oppure fenile e

m indica un numero compreso tra 2 e 12,

con la condizione che, quando il radicale -OR₉ nella formula III si trova nella posizione-p dell'anello fenilico e R₉ indica metile, almeno uno dei radicali R₁₀, R₁₁ e R₁₂ non rappresenta idrogeno.

2. Composti di formula I secondo la rivendicazione 1, in cui nella formula III almeno una posizione-orto dell'anello fenilico non è idrogeno.

3. Composti di formula I secondo la rivendicazione 1, in cui

R₉ indica C₁-C₁₂-alchile, C₂-C₁₂-alchile, che è interrotto con O, C₁-C₄-alchile, che è sostituito con C₃-C₈-alchenossi, ciclopentile, cicloesile, fenile non sostituito oppure sostituito con 1-4 gruppi C₁-C₄-alchile e/o C₁-C₄-alcossi, benzile non sostituito oppure sostituito sull'anello fenilico con 1-4 gruppi C₁-C₄-alchile e/o C₁-C₄-alcossi oppure è C₃-C₈-alchenile, oppure R₉ indica un radicale di formula IV

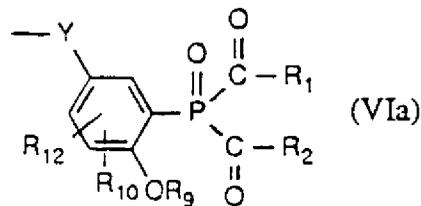
oppure V,

X è C₁-C₁₂-alchilene non sostituito oppure sostituito con -OR₁₃, C₃-C₁₈-alchilene interrotto con O, C₄-C₈-alchenilene oppure xililene,

R₁₀ è idrogeno, C₁-C₁₂-alchile, C₃-C₁₈-alchile interrotto con O, C₃-C₈-alchenile, ciclopentile, cicloesile, fenile oppure OR₉, oppure

R₉ e R₁₀ nella formula III, insieme, indicano -CH₂CH₂- ,

R₁₁ rappresenta idrogeno, C₁-C₁₂-alchile, C₃-C₁₈-alchile interrotto con O, C₃-C₈-alchenile, ciclopentile, cicloesile, fenile oppure -OR₉ oppure rappresenta un radicale di formula VIa

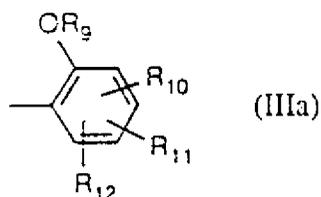


Y indica un legame semplice, -CR₁₆R₁₇- oppure -S-,

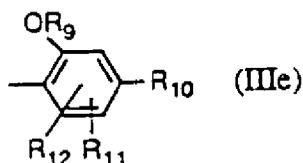
R₁₃ è C₁-C₄-alchile e

R₁₆ e R₁₇ sono idrogeno oppure metile.

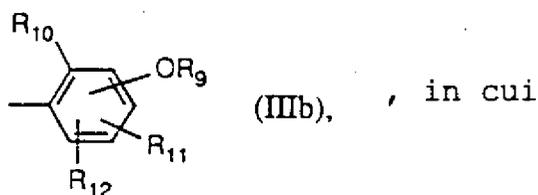
4. Composti secondo una delle rivendicazioni 1-3, in cui R₃ rappresenta un radicale di formula IIIa



5. Composti di formula I secondo una delle rivendicazioni 1-4, in cui R_3 è un radicale di formula IIIe



6. Composti di formula I secondo una delle rivendicazioni 1-3, in cui R_3 rappresenta un gruppo di formula IIIb

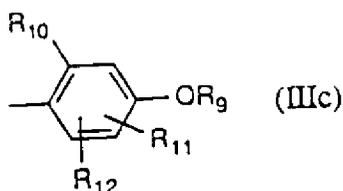


R_{10} è C_1 - C_{12} -alchile, C_3 - C_{18} -alchile interrotto con O, C_3 - C_8 -alchenile, ciclopentile, cicloesile, oppure fenile, oppure

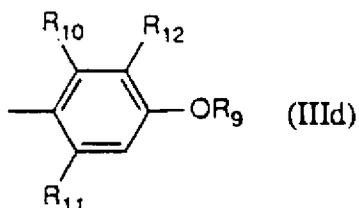
R_9 e R_{10} nella formula IIIb, insieme, indicano $-CH_2CH_2-$ e

R_{11} è idrogeno, C_1 - C_{12} -alchile, C_3 - C_{18} -alchile interrotto con O, C_3 - C_8 -alchenile, ciclopentile, cicloesile, fenile oppure $-OR_9$.

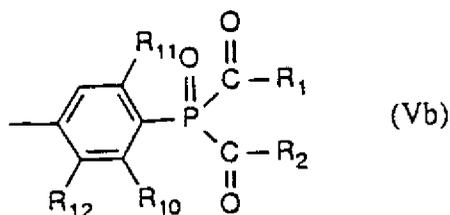
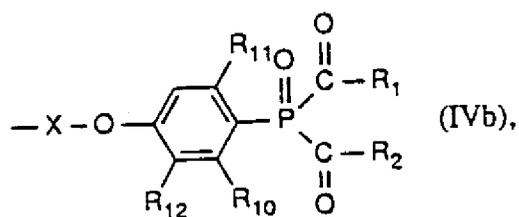
7. Composti di formula I secondo la rivendicazione 6, in cui R_3 rappresenta un radicale di formula IIIc



8. Composti secondo una delle rivendicazioni 6 oppure 7, in cui R_3 indica un radicale di formula IIIId



R_9 rappresenta C_1-C_3 -alchile, C_3-C_{12} -alchile, che è interrotto una volta con -O-, cicloesile, fenile, benzile, allile oppure un radicale di formula IVb oppure Vb



X è C_1-C_8 -alchilene, C_4-C_8 -alchilene interrotto con -O-oppure xililene,

R_{11} è idrogeno, C_1-C_{12} -alchile, C_3-C_{18} -alchile interrotto con O, C_3-C_8 -alchenile, ciclopentile, cicloesile oppure fenile e

R_{12} rappresenta idrogeno oppure $-OR_9$.

9. Composti di formula I secondo una delle rivendicazioni 6-8, in cui

R_9 è C_1-C_8 -alchile, C_3-C_8 -alchile, che è interrotto con -O-, benzile, allile oppure un radicale di formula IVb oppure Vb

X indica C_1-C_4 -alchilene,

R_{10} è C_1-C_{12} -alchile e

R_{11} rappresenta idrogeno oppure metile e

R_{12} indica idrogeno.

10. Composti di formula I secondo una delle rivendicazioni 1-9, in cui

R_4 e R_5 indipendentemente l'uno dall'altro indicano C_1-C_{12} -alchile oppure C_1-C_{12} -alcossi,

R_6 è idrogeno, C_1-C_{12} -alchile oppure C_1-C_{12} -alcossi,

R_7 indica idrogeno oppure C_1-C_4 -alchile e

R_8 è idrogeno.

11. Composti di formula I secondo una delle rivendicazioni 1-9 in cui

R_4 e R_5 indipendentemente l'uno dall'altro indicano metile oppure metossi,

R_6 è idrogeno oppure metile e

R_7 e R_8 sono idrogeno.

12. Composti di formula I secondo una delle rivendicazioni 1-11, in cui R_1 e R_2 sono uguali.

13. Composti di formula I secondo la rivendica-

zione 1, in cui

R₁ e R₂ sono uguali,

R₄ e R₅ sono uguali e indicano metile oppure metossi,

R₆ è idrogeno oppure metile,

R₇ e R₈ rappresentano idrogeno,

R₉ indica C₁-C₉-alchile, metossietile, etossietile, fenile oppure benzile,

R₁₀ è idrogeno, C₁-C₄-alchile oppure -OR₉ e

R₁₁ rappresenta idrogeno, C₁-C₄-alchile oppure -OR₉ e

R₁₂ è idrogeno.

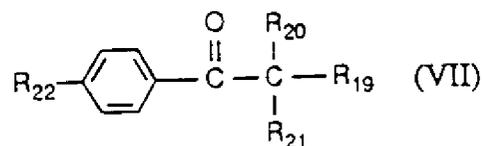
14. Composizione fotopolimerizzabile contenente

(a) almeno un composto fotopolimerizzabile etilenicamente non saturo e

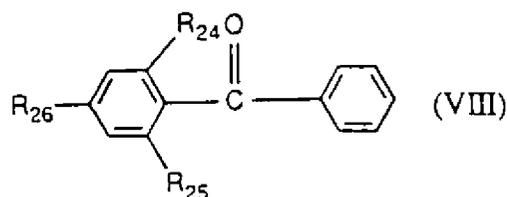
(b) come fotoiniziatore almeno un composto di formula I come definito nella rivendicazione 1.

15. Composizione secondo la rivendicazione 15 che contiene oltre al componente (b) ancora altri fotoiniziatori e/o ulteriori additivi.

16. Composizione secondo la rivendicazione 15, in cui gli ulteriori fotoiniziatori sono composti di formula (VII)



oppure (VIII)



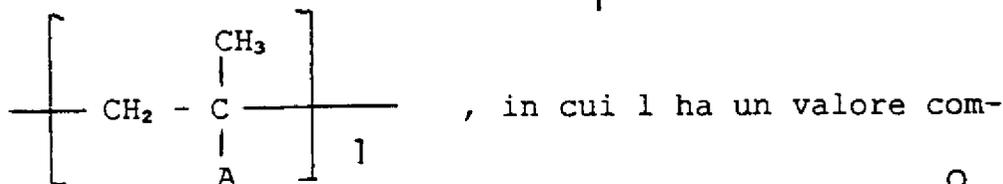
oppure miscele di composti di formule (VII) e (VIII),
in cui

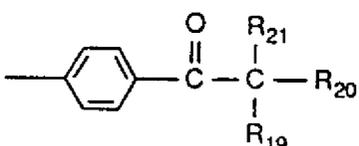
R_{19} e R_{20} indipendentemente l'uno dall'altro indicano idrogeno, C_1-C_6 -alchile, fenile, C_1-C_{16} -alcossi oppure $-O(CH_2CH_2O)_q-C_1-C_{16}$ -alchile, in cui q indica un numero compreso tra 1 e 20, oppure R_{19} e R_{20} , insieme con l'atomo di carbonio al quale sono legati, formano un anello del cicloesile,

R_{21} rappresenta ossidrile, C_1-C_{16} -alcossi oppure $-O(CH_2CH_2O)_q-C_1-C_{16}$ -alchile, in cui R_{20} , R_{21} e R_{22} indicano, non tutti contemporaneamente, C_1-C_{16} -alcossi oppure $-O(CH_2CH_2O)_q-C_1-C_{16}$ -alchile,

R_{22} indica idrogeno, C_1-C_{18} -alchile, C_1-C_{18} -alcossi,

$-OCH_2CH_2-OR_{23}$, un gruppo $CH_2 = \overset{\overset{CH_3}{|}}{C} \quad$ oppure un gruppo



preso tra 2 e 10 e A indica il radicale  e

R_{23} rappresenta idrogeno, $-\overset{\overset{O}{||}}{C}-CH=CH_2$ oppure $-\overset{\overset{O}{||}}{C}-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH_2$ e

R_{24} , R_{25} e R_{26} indipendentemente l'uno dall'altro sono idrogeno oppure metile.

17. Composizione secondo una delle rivendicazio-

ni 14-16, che contiene da 0,05 fino a 15% in peso, in particolare da 0,1 fino a 5% in peso del componente (b), riferito alla composizione.

18. Impiego dei composti di formula I definiti nella rivendicazione 1 come fotoiniziatori per la fotopolimerizzazione di composti etilenicamente non saturi.

19. Procedimento per la fotopolimerizzazione di composti con doppi legami etilenicamente non saturi, caratterizzato dal fatto che si sottopone ad irradiazione una composizione secondo una delle rivendicazioni 14-17 con una luce compresa nell'intervallo di 200 fino a 600 nm.

20. Impiego di una composizione secondo una delle rivendicazioni 14-17 per la preparazione di sostanze vernicianti, in particolare lacche bianche per la laccatura del legno e di metalli oppure lacche trasparenti, per la preparazione di lacche pigmentate, per la preparazione di dispersioni acquose limpide oppure pigmentate, per la preparazione di vernici in polvere, per la preparazione di colori da stampa, per la preparazione di oggetti tridimensionali mediante indurimento nella massa oppure stereolitografia, per la preparazione di lastre da stampa, per la preparazione di maschere, per la serigrafia, per la

preparazione di Photoresists per circuiti elettronici stampati, per la preparazione di adesivi, come rivestimento per fibre ottiche oppure come rivestimento o impregnazione di componenti elettronici.

21. Procedimento secondo la rivendicazione 19 per la preparazione di vernici, in particolare vernici bianche per verniciare legno e metalli oppure vernici trasparenti, per la preparazione di vernici per edifici e di segnalazioni stradali induribili alla luce esterna, per la preparazione di lastre da stampa, per la preparazione di maschere per la serigrafia, per la preparazione di Photoresists per circuiti elettronici stampati, per la preparazione di adesivi, per la preparazione di rivestimenti per fibre ottiche, per la preparazione di rivestimenti oppure di impregnazioni per componenti elettronici.

22. Procedimento secondo la rivendicazione 19 che viene realizzato secondo il metodo dell'indurimento nella massa oppure della stereolitografia.

23. Substrato rivestito che è rivestito su almeno una superficie indurita con una composizione secondo una delle rivendicazioni 14-17.

24. Procedimento per la preparazione fotografica di immagini a rilievo nel quale un substrato rivestito secondo la rivendicazione 23 viene esposto alla

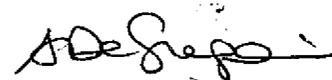
luce secondo l'immagine e quindi le parti non esposte
alla luce vengono allontanate con un solvente.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

815/C/vr.

I MANDATARI

(firma)

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'A. De Seta', written in a cursive style.

(per sè e per gli altri)