



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 809**

51 Int. Cl.:

C08F 2/50 (2006.01)

G03F 7/031 (2006.01)

C07C 69/716 (2006.01)

C09D 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03745465 .9**

96 Fecha de presentación : **03.04.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1490412**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.12.2004**

54

Título: **Fotoiniciador, nuevo compuesto, y composición fotocurable.**

30

Prioridad: **03.04.2002 EP 02007306**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.05.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.05.2011

73

Titular/es: **DIC CORPORATION**
35-58, Sakashita 3-chome
Itabashi-ku, Tokyo, JP

72

Inventor/es: **Lachowicz, Artur;**
Gaudi, Kai-Uwe;
Ferbitz, Jens;
Grahe, F. Gerwald;
Jing, Yu y
Guanghai, Wu

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 359 809 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Fotoiniciador, nuevo compuesto, y composición fotocurable

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a fotoiniciadores, a un nuevo compuesto, y a composiciones fotocurables que incluyen un fotoiniciador. Más específicamente, la presente invención se refiere a fotoiniciadores que se pueden utilizar en revestimientos curables por UV de capa gruesa.

Antecedentes de la técnica

10 En años recientes, los fotoiniciadores están ganando importancia en el campo de composiciones de resinas curables mediante luz UV y luz visible, tales como revestimientos fotocurables o tintas de impresión fotocurables, que pueden ser aplicables a una amplia variedad de sustratos, incluyendo metal, papel, plástico y madera, puesto que los fotoiniciadores pueden incrementar drásticamente la velocidad de curado.

En este campo, se desean fotoiniciadores muy sensibles, que sean capaces de absorber suficiente luz UV o visible, y de producir radicales que comiencen la polimerización o de transferir la energía absorbida a sustancias polimerizables para la formación de radicales.

15 Convencionalmente, los fotoiniciadores se han estudiado repetidamente hasta ahora con el objetivo de potenciar la sensibilidad, y mejorar problemas técnicos inherentes tales como el amarilleamiento. A fin de superar estos problemas generales, por ejemplo, en la patente U.S. nº 6.020.528 se describen óxidos de alquilfenilbisacrilfosfina, y mezclas de fotoiniciadores de un óxido de alquilfenilbisacrilfosfina con benzofenona.

20 Los fotoiniciadores convencionales, tales como los óxidos de alquilfenilbisacrilfosfina, muestran una buena capacidad de curado, particularmente cuando se usan en revestimientos fotocurables de capa delgada. Sin embargo, los fotoiniciadores son difíciles de usar para el curado mediante UV de revestimientos que tienen un mayor grosor de capa. Esto es debido a que la autoabsorción de la molécula fotoiniciadora que contiene elementos estructurales aromáticos es grande.

25 Además, los fotoiniciadores del tipo óxido de alquilfenilbisacrilfosfina muestran un comportamiento de amarilleamiento mejorado en comparación con otros fotoiniciadores convencionales (por ejemplo, benzofenona). Sin embargo, el problema del amarilleamiento no se ha resuelto completamente hasta ahora. Por lo tanto, existe una gran necesidad de un fotoiniciador que muestre una mejora significativa con relación al amarilleamiento.

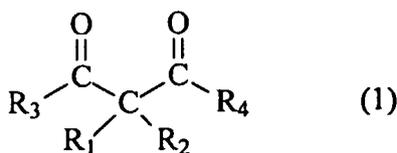
Descripción de la invención

30 Por lo tanto, es un objeto de la invención proporcionar un fotoiniciador que muestre excelente fotosensibilidad, produzca productos incoloros, y también se pueda usar en revestimientos curables mediante UV de capa gruesa.

Otro objeto es proporcionar un nuevo compuesto químico que se pueda utilizar para el fotoiniciador. Además, otro objeto es proporcionar una composición fotocurable que tenga las propiedades mencionadas anteriormente.

35 Inesperadamente, ahora los inventores han encontrado que un compuesto que tiene una estructura química representada por la siguiente fórmula (1) tiene una excelente fotoactividad con la irradiación de UV, y es muy adecuado para la fotopolimerización de compuestos etilénicamente insaturados curables mediante radicales.

En consecuencia, la presente invención proporciona un fotoiniciador que consiste esencialmente en un compuesto que tiene un peso molecular de 1000 o menos, y que tiene una estructura química representada por la siguiente fórmula (1),



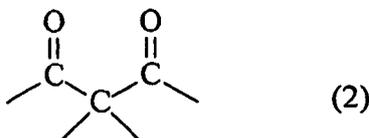
40 en la que R₃ y R₄ representan independientemente un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 8, y R₁ y R₂ representan independientemente

1) un grupo atractor de electrones,

2) un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 8, o

3) un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 8, que tiene un grupo atractor de electrones en la posición β , γ , o δ con respecto a ambos grupos carbonílicos, en la que el grupo alquilo 2) es un grupo metilo o etilo cuando cada uno de los dos sustituyentes es el grupo alquilo 2), y

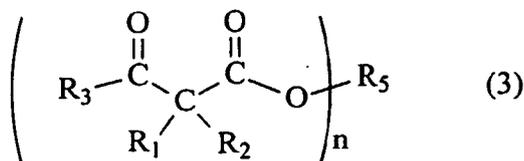
el porcentaje másico de un elemento de la estructura química representado por la siguiente fórmula (2),



5

que se expresa en la fórmula (1), basado en el peso molecular total del compuesto que tiene la estructura química representada por la fórmula (1), está dentro del intervalo de 17% a 54%.

La presente invención también proporciona un fotoiniciador que consiste esencialmente en un compuesto que tiene un peso molecular de 1000 o menos, y que tiene una estructura química representada por la siguiente fórmula (3),



10

en la que R_3 representa un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 8, R_5 representa un grupo de hidrocarburo alifático mono-, di-, tri-, tetra- o pentavalente o un grupo de hidrocarburo alifático sustituido con un grupo alquilenoxi, n es un número natural de 1 a 5, y

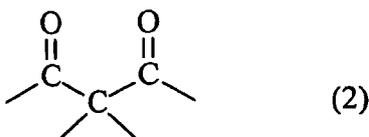
R_1 y R_2 representan independientemente

15

- 1) un grupo atractor de electrones,
- 2) un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 8, o
- 3) un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 8, que tiene un grupo atractor de electrones en la posición β , γ , o δ con respecto a ambos grupos carbonílicos, en la que el grupo alquilo 2) es un grupo metilo o etilo cuando cada uno de los dos sustituyentes es el grupo alquilo 2), y

20

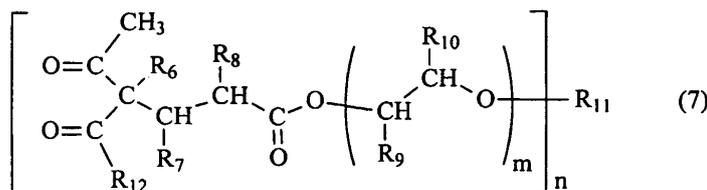
el porcentaje en peso de un elemento de la estructura química representado por la siguiente fórmula (2),



que se expresa en la fórmula (3), basado en el peso molecular total del compuesto que tiene la estructura química representada por la fórmula (3), está en el intervalo de 17% a 47%.

25

La presente invención también proporciona un nuevo compuesto que tiene una estructura química representada mediante la siguiente fórmula (7),



en la que

R_6 representa un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 8, un grupo alquil C_{1-4} -carbonilo, un grupo ciano, un grupo alquil C_{1-4} -carbonil-metilo, un grupo alquil C_{1-4} -carbonil-etilo, un grupo alcoxi C_{1-4} -carbonil-metilo, un

grupo alcoxi C₁₋₄-carbonil-etilo, y un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 8 el cual está sustituido con un grupo carboxilo o con un grupo ciano,

R₇, R₈, R₉, y R₁₀ representan independientemente un átomo de hidrógeno, o un grupo metilo, y al menos uno de R₉ y R₁₀ es un átomo de hidrógeno,

5 R₁₁ representa un grupo de hidrocarburo alifático di-, tri- o tetravalente que tiene un número de carbonos de 2 a 12,

R₁₂ representa un grupo metilo, o un grupo alcoxi que tiene un número de carbonos de 1 a 18,

n es un número natural de 2 a 4, y

m es un número entero de 0 a 15.

La presente invención también proporciona una composición fotocurable que comprende

10 un fotoiniciador mencionado anteriormente, y

un compuesto etilénicamente insaturado curable mediante radicales.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

15 R₃ y R₄, definidos como un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 8 en la estructura química mencionada anteriormente representada por la fórmula (1) o la estructura química mencionada anteriormente representada por la fórmula (3), pueden ser un grupo alquilo lineal o ramificado, que incluye grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, t-butilo, pentilo, hexilo, ciclohexilo, n-heptilo y n-octilo. Entre estas estructuras, en particular, es preferible un grupo metilo desde el punto de vista de la fotosensibilidad.

20 R₅, definido como un hidrocarburo alifático, incluye un grupo alquilo lineal o ramificado tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, t-butilo, pentilo, hexilo, ciclohexilo, n-heptilo, n-octilo, y un grupo de hidrocarburo alifático multifuncional tal como etileno, propileno, un grupo residual de trimetilolpropano, o un grupo residual de pentaeritritol.

25 R₅, definido como un grupo de hidrocarburo alifático sustituido con un grupo alquilenoxi, incluye un grupo alquilo obtenido mediante una reacción de metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, t-butanol, pentanol, hexanol, ciclohexanol, n-heptanol, n-octanol, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, trimetilolpropano, o pentaeritritol y óxido de etileno u óxido de propileno.

R₁ y R₂ en la estructura química mencionada anteriormente representada por la fórmula (1) o la estructura química mencionada anteriormente representada por la fórmula (3) se selecciona del grupo que consiste en

1) un grupo atractor de electrones,

2) un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 8, y

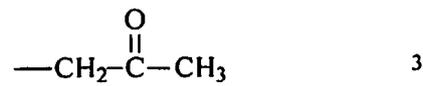
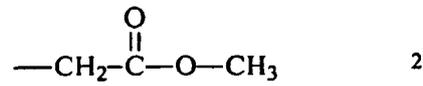
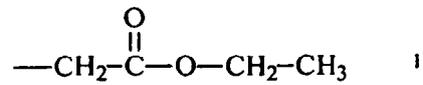
30 3) un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 8, que tiene un grupo atractor de electrones en la posición β, γ, o δ con respecto a ambos grupos carbonílicos.

Los ejemplos de los grupos atractores de electrones 1) incluyen un grupo cetona, tal como un grupo acetilo, un grupo éster, un grupo éter, un grupo carboxilo, un grupo ciano, un grupo ácido sulfónico, un grupo sulfonilo, o un grupo fosfato.

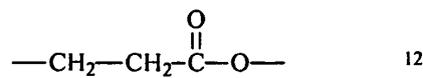
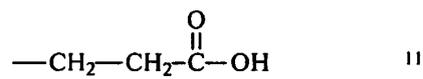
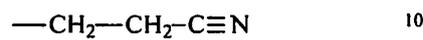
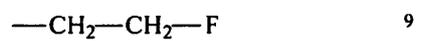
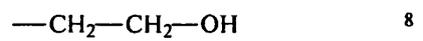
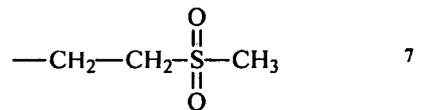
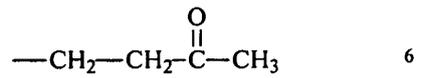
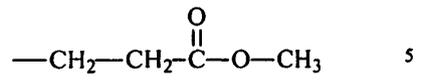
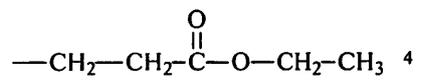
35 La definición de grupo alquilo 2), que tiene un número de carbonos de 1 a 8, es la misma que la definición del R₃ o R₄ mencionado anteriormente.

El grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 8, que tiene un grupo atractor de electrones en la posición β, γ o δ con respecto a ambos grupos carbonílicos 3), incluye las siguientes estructuras.

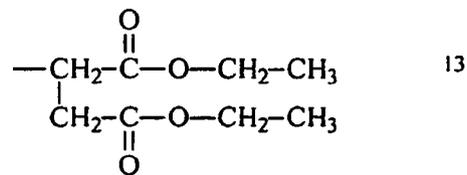
[Grupos sustituidos en la posición β]



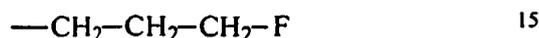
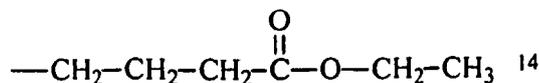
[grupos sustituidos en la posición γ]



5 [grupo sustituido en la posición β y en la posición γ]



[grupos sustituidos en la posición δ]



Aquí, el grupo nº 12 sustituido en la posición γ se puede conectar con otras unidades β-dicarbonílicas vía un grupo alquilénico, un grupo poli(alquilenoxi)alquilénico, o una estructura residual de un alcohol polifuncional.

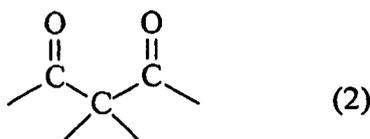
- 5 En esta invención, estos grupos se pueden seleccionar al azar como R₁ o R₂; sin embargo, cuando cada uno de los dos sustituyentes es el grupo alquílico 2), se debe seleccionar el grupo metilo o etilo como el grupo alquílico 2) a fin de producir al menos un radical mediante fotoirradiación.

Entre estos grupos mencionados anteriormente, los grupos particularmente preferidos son los números 4, 5 y 12, desde el punto de vista de la fotosensibilidad así como su facilidad de producción.

- 10 En esta invención, el compuesto que tiene la estructura química representada por la fórmula (1) o la estructura química mencionada anteriormente representada por la fórmula (3), se caracteriza por tener un peso molecular de 1000 o menos, esto es, un compuesto que tiene el intervalo de pesos moleculares es utilizable como un fotoiniciador de tipo aditivo, y además muestra una buena compatibilidad con monómeros, oligómeros o polímeros curables mediante radicales. Adicionalmente, un compuesto que tiene un peso molecular en el intervalo anterior puede dar a sus productos curados dureza y resistencia a disolventes.

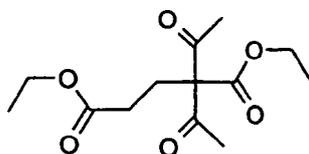
El intervalo preferible del peso molecular es 700 o menos, desde el punto de vista de la compatibilidad, y también desde el punto de vista de dureza y resistencia a disolventes de una composición curada que contiene el compuesto.

- 20 Además, el compuesto que tiene la estructura química representada mediante la fórmula (1) o la estructura química representada por la fórmula (3) se caracteriza porque el porcentaje másico de un elemento de la estructura química representado por la siguiente fórmula (2),

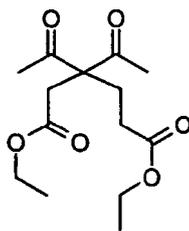


- 25 que se expresa en la fórmula (1) o fórmula (3), basado en el peso molecular total del compuesto, está en el intervalo de 17% a 54% en masa. La excelente fotosensibilidad de la presente invención resulta del intervalo anterior del porcentaje másico del elemento de la estructura química representado por la fórmula (2).

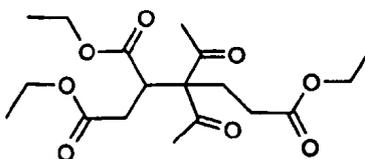
- 30 Los ejemplos del compuesto que tiene la estructura química representada por la fórmula (1) son 3,3-dimetil-2,4-pentandiona, 3,3-dietil-2,4-pentandiona, éster etílico del ácido 3-acetil-3-metil-4-oxo-pentanoico, éster etílico del ácido 4-acetil-4-metil-5-oxo-hexanoico, éster butílico del ácido 4-acetil-4-metil-5-oxo-hexanoico, éster hexílico del ácido 4-acetil-4-metil-5-oxo-hexanoico, éster octílico del ácido 4-acetil-4-metil-5-oxo-hexanoico, éster ciclopentadienílico del ácido 4-acetil-4-metil-5-oxo-hexanoico, éster (2-hidroxietílico) del ácido 4-acetil-4-metil-5-oxo-hexanoico, éster ciclopentadienílico del ácido 4-acetil-4-metil-5-oxo-hexanoico, éster isobornílico del ácido 4-acetil-4-metil-5-oxo-hexanoico, éster etílico del ácido 5-acetil-5-metil-6-oxo-heptanoico, 2,2-diacetil-1,5-pentanodioato de dietilo, representado por la fórmula siguiente



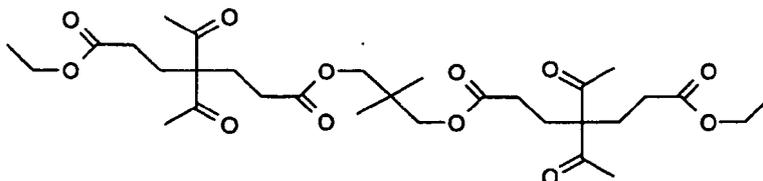
- 35 éster dietílico del ácido 3,3-diacetil-hexanodioico, representado por la siguiente fórmula



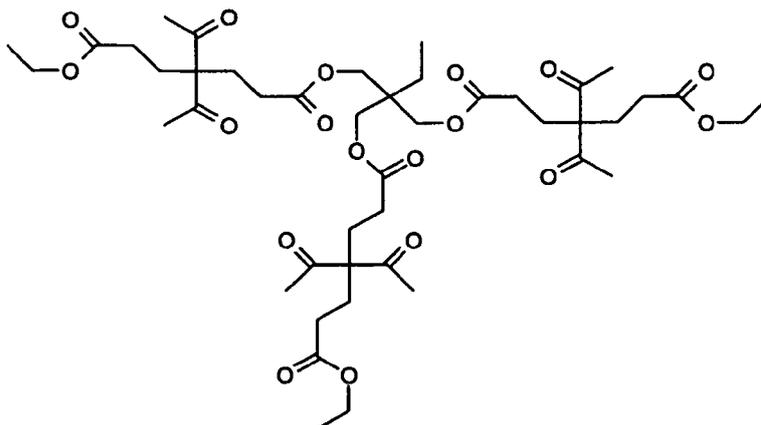
- 5 éster 1,7-dietílico del ácido 4,4-diacetil heptanodioico, éster 1,7-dimetílico del ácido 4,4-di-(1-oxopropil)-heptanodioico, 3,3-diacetil-1,5-dicianopentano, 5,5-diacetil-nonan-2,8-diona, éster 1,7-di-terc-butílico del ácido 4,4-diacetil-heptanodioico, ácido 4,4-diacetil-1,7-heptanodioico, 3,3-diacetil-1,5-bis(metilsulfonyl)-pentano, éster etílico del ácido 4,4-diacetil-7-oxo-octanoico, éster dietílico del ácido 4,4-diacetil-5-(etoxicarbonil)-heptanodioico, representado por la siguiente fórmula



un compuesto que tiene dos grupos β -dicarbonílicos, tal como 4,4-diacetilheptano-1,7-dioato de 3-{4-acetil-4-[2-(etoxicarbonil)etil]-5-oxohexanoiloxi}-2,2-dimetilpropilo y etilo, representado por la siguiente fórmula,



- 10 un compuesto que tiene tres grupos β -dicarbonílicos, tal como 4,4-diacetilheptano-1,7-dioato de 2,2-bis({4-acetil-4-[2-(etoxicarbonil)etil]-5-oxohexanoiloxi}metil)butilo y etilo, representado por la siguiente fórmula,



Ejemplos de compuestos que tienen la estructura química representada por la fórmula (3) son

- 15 éster 1,5-dietílico del ácido 2-acetil-2-etil-pentanodioico,
 2-acetil-2-(etoxicarbonil)-1,5-pentanodioato de dietilo,
 éster 1, 5-dimetílico del ácido 3-acetil-3-(etoxicarbonil)- entanodioico,
 éster 1,6-dimetílico del ácido 2-acetil-2-(etoxicarbonil)-hexanodioico,
 éster 1,7-dimetílico del ácido 4-acetil-4-(metoxicarbonil)-heptanodioico,

éster 1,7-dimetílico del ácido 4-(metoxicarbonil)-4-(1-oxopropil)-heptanodioico,

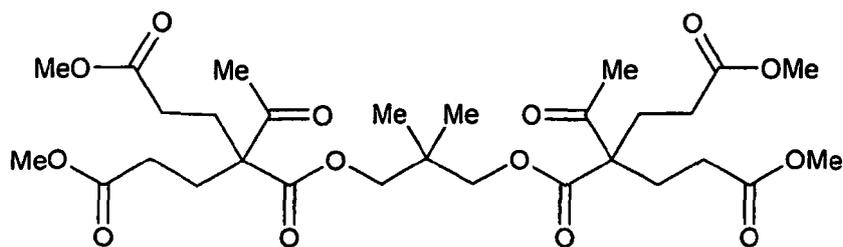
éster 1,7-dimetílico del ácido 4-(etoxicarbonil)-4-(2-metil-1-oxopropil)-heptanodioico,

éster 1,7-dimetílico del ácido 4-(etoxicarbonil)-4-(1-oxobutil)-heptanodioico,

éster 1,8-dimetílico del ácido 4-acetil-4-(metoxicarbonil)-octanodioico,

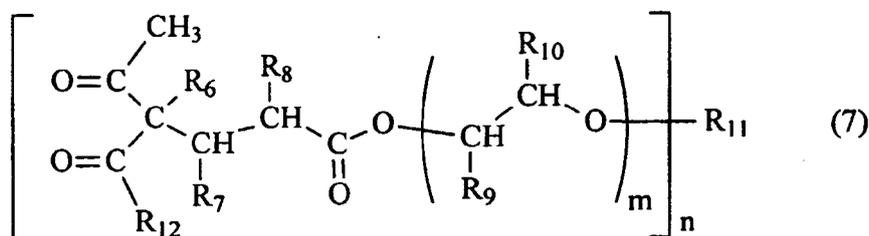
5 éster 1,7-dimetílico del ácido 4-acetil-4-(terc-butoxicarbonil)-heptanodioico,

un compuesto que tiene dos grupos β-dicarbonílicos, tal como 4-acetil-4-[(3-{2,2-bis[2-(metoxicarbonil)etil]-3-oxobutanoiloxi}-2,2-dimetilpropil)oxicarbonil]heptano-1,7-dioato de dimetilo, representado por la siguiente fórmula



10 Entre estos ejemplos, se prefieren los compuestos que tienen la estructura química representada por la fórmula (1), debido a su excelente fotosensibilidad. Además, igualmente se prefieren de forma particular los compuestos que tienen sustituyentes idénticos en la posición α de la estructura β-dicarbonílica. Desde el punto de vista de la facilidad de producción, se prefieren particularmente los compuestos que sólo tienen el grupo sustituido en la posición γ números 4, 5, 12 mencionados anteriormente.

15 El nuevo compuesto de la presente invención tiene la estructura química representada mediante la siguiente fórmula (7).



20 En estas fórmulas, R₆ se selecciona del grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 8, un grupo alquil C₁₋₄-carbonilo, un grupo ciano, un grupo alquil C₁₋₄-carbonil-metilo, un grupo alquil C₁₋₄-carbonil-etilo, un grupo alcoxi C₁₋₄-carbonil-metilo, un grupo alcoxi C₁₋₄-carbonil-etilo, y un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 8 el cual está sustituido con un grupo carboxilo o un grupo ciano.

La definición del grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 8 es la misma que la definición de R₃ o R₄ mencionados anteriormente.

25 El grupo alquil C₁₋₄-carbonilo incluye el grupo acetilo, el grupo etil-carbonilo, el grupo propil-carbonilo o el grupo butil-carbonilo.

El grupo alquil C₁₋₄-carbonil-metilo incluye el grupo 2-oxopropilo, el grupo 2-oxobutilo, el grupo 2-oxopentilo y el grupo 2-oxohexilo.

30 El grupo alquil C₁₋₄-carbonil-etilo incluye el grupo 3-oxobutilo, el grupo 3-oxopentilo, el grupo 3-oxohexilo y el grupo 3-oxoheptilo. El grupo alcoxi C₁₋₄-carbonil-metilo incluye el grupo metoxi-carbonil-metilo, el grupo etoxi-carbonil-metilo, el grupo propoxi-carbonil-metilo y el grupo butoxi-carbonil-metilo.

El grupo alcoxi C₁₋₄-carbonil-etilo incluye el grupo metoxi-carbonil-etilo, el grupo etoxi-carbonil-etilo, el grupo propoxi-carbonil-etilo, el grupo butoxi-carbonil-etilo.

El grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 8 el cual está sustituido con un grupo carboxilo o un grupo ciano incluye grupos metilo, grupos etilo, grupos propilo, grupos isopropilo, grupos n-butilo, grupos t-butilo, grupos

pentilo, grupos hexilo, grupos ciclohexilo, grupos n-heptilo, grupos n-octilo, sustituidos con un grupo carboxilo o un grupo ciano.

R₇, R₈, R₉, y R₁₀ representan independientemente un átomo de hidrógeno, o un grupo metilo. Aquí, al menos uno de R₉ o R₁₀ es un átomo de halógeno.

- 5 R₁₁ representa un grupo de hidrocarburo alifático di-, tri- o tetravalente que tiene un número de carbonos de 2 a 12. Ejemplos del R₁₁ son etileno, propileno, grupo residual de trimetilolpropano, y grupo residual de pentaeritritol. Aquí, n es un número entero de 2 a 4, y m es un número entero de 0 a 15.

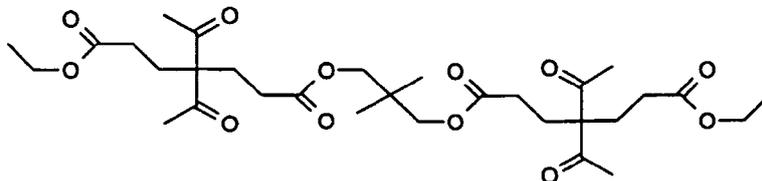
Adicionalmente, R₁₂ representa un grupo metilo, o un grupo alcoxi que tiene un número de carbonos de 1 a 18.

- 10 Ejemplos del grupo alquiloxi incluyen un grupo alcoxi lineal o ramificado, tal como metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butoxi, t-butoxi, pentiloxi, hexiloxi, ciclohexiloxi, n-heptiloxi, n-octiloxi, deciloxi, undeciloxi, lauriloxi, trideciloxi, miristiloxi, pentadeciloxi, cetiloxi, heptadeciloxi, y esteariloxi.

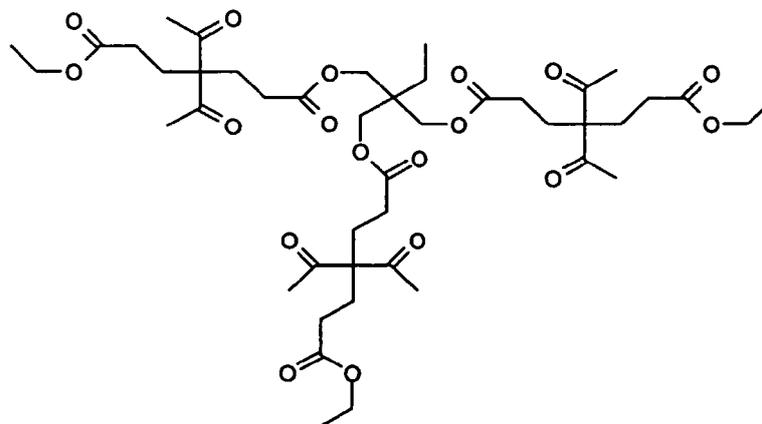
- 15 Entre estos nuevos compuestos, los compuestos que tienen un peso molecular de 1000 o menos son igualmente preferibles como los fotoiniciadores mencionados anteriormente desde los puntos de vista de compatibilidad y de las propiedades del producto curado. Además, se prefiere particularmente que los nuevos compuestos tengan el elemento de estructura química representado por la fórmula (2) en una proporción de 17% a 54% en masa desde el punto de vista de su fotosensibilidad si R₁₂ es un grupo metilo. Por otro lado, si R₁₂ es un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 18, es preferible el intervalo de 17% a 47% en masa del contenido del elemento de estructura química representado por la fórmula (2).

- 20 Además, en la estructura química representada por la fórmula (7) u (8), son preferibles las fórmulas de m = 0 desde los puntos de vista del balance de su peso molecular y del contenido del elemento de estructura química representado por la fórmula (2).

Algunos de los ejemplos mencionados anteriormente pertenecen a los nuevos compuestos preferibles de la presente invención, tal como 4,4-diacetilheptano-1,7-dioato de 3-{4-acetil-4-[2-(etoxicarbonil)etil]-5-oxohexanoiloxi}-2,2-dimetilpropilo y etilo, representado mediante la siguiente fórmula,



- 25 un compuesto que tiene tres grupos β-dicarbónicos, tal como 4,4-diacetilheptano-1,7-dioato de 2,2-bis({4-acetil-4-[2-(etoxicarbonil)etil]-5-oxohexanoiloxi}metil)butilo y etilo, representado mediante la siguiente fórmula



- 30 Estos compuestos se pueden preparar mediante síntesis orgánicas estándar bien conocidas, tales como la alquilación y la adición de Michael. La alquilación se puede llevar a cabo mediante la reacción de una β-dicetona o un β-cetoéster que tiene un átomo de H ácido con un alcano halogenado, en presencia de un catalizador básico tal como carbonato potásico. La adición de Michael se puede llevar a cabo mediante la reacción de una β-dicetona o un β-cetoéster que tiene un átomo de H ácido con un compuesto etilénicamente insaturado que tiene un grupo atractor de electrones, en presencia de un catalizador básico.

Entre ellas la adición de Michael es particularmente adecuada para producir los compuestos de la presente invención.

5 Los ejemplos de compuestos etilénicamente insaturados adecuados que tienen un grupo atractor de electrones, en lo sucesivo abreviado como "compuesto vinílico activado", como material de partida de la adición de Michael son, por ejemplo, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, acrilamida, N-vinilpirrolidona o acrilonitrilo.

10 Además, sus ejemplos específicos incluyen éster metílico del ácido acrílico, éster etílico del ácido acrílico, éster butílico del ácido acrílico, éster hexílico del ácido acrílico, éster 2-etilhexílico del ácido acrílico, éster octílico del ácido acrílico, éster ciclopentadienílico del ácido acrílico, éster isobornílico del ácido acrílico, éster 2-hidroxietílico del ácido acrílico, éster 2-hidroxipropílico del ácido acrílico, monoéster de ácido acrílico con propilenglicol, éster 2-carboxietílico del ácido acrílico, acrilonitrilo, vinilmetilcetona y acrilamida.

15 Además, en el caso de producir un compuesto que tiene al menos dos unidades β -dicetónicas por molécula, los ejemplos preferibles de compuesto vinílico activado incluyen diacrilato de 1,2-etanodiol, diacrilato de 1,2-propanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de hexan-1,6-diol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de neopentilglicol etoxilado, diacrilato de neopentilglicol propoxilado, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, triacrilato de glicerina propoxilada, isocianurato de tris(2-acrilóiloxietilo), triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol etoxilado, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, tetraacrilato de di(trimetilolpropano), pentaacrilato de di(pentaeritritol), hexaacrilato de di(pentaeritritol).

20 Los ejemplos de la β -dicetona o β -cetoéster que tienen un átomo de H ácido tienen típicamente dos grupos carbonilo en la posición 1,3 y uno o preferiblemente dos protones ácidos en la posición α .

25 Los ejemplos de los compuestos que son adecuados para sintetizar los compuestos relacionados con esta invención son pentano-2,4-diona, hexano-2,4-diona, heptano-2,4-diona, 1-metoxi-pentan-2,4-diona, éster etílico del ácido propionilacético, éster butílico del ácido propionilacético, éster metílico del ácido butirilacético, éster metílico del ácido acetoacético, éster etílico del ácido acetoacético, éster isopropílico del ácido acetoacético, éster butílico del ácido acetoacético, éster terc-butílico del ácido acetoacético, éster 2-metoxietílico del ácido acetoacético, éster 2-etilhexílico del ácido acetoacético, éster laurílico del ácido acetoacético, acrilato de 2-acetoacetoxietilo, metacrilato de 2-acetoacetoxietilo y éster bencílico del ácido acetoacético.

30 Adicionalmente, en el caso de producir un compuesto que tiene al menos dos unidades β -dicetónicas por molécula, los ejemplos preferibles de compuesto vinílico activado incluyen diacetoacetato de neopentilglicol, diacetoacetato de 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, acetoacetato de ciclohexanodimetanol, triacetoacetato de trimetilolpropano, triacetoacetato de glicerina, triacetoacetato de pentaeritritol, tetraacetoacetato de pentaeritritol, tetraacetoacetato de ditrimetilolpropano, y hexaacetoacetato de dipentaeritritol.

35 Además, el β -cetoéster incluye un β -cetoéster de un alcohalcohol obtenido mediante una reacción de metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, t-butanol, pentanol, hexanol, ciclohexanol, n-heptanol, n-octanol, etilenglicol, propilenglicol, trimetilolpropano, o pentaeritritol y óxido de etileno.

40 La reacción de adición de Michael del compuesto vinílico activado con la β -dicetona y el β -cetoéster que tiene un átomo de H ácido se puede acelerar mediante catalizadores especiales como bases fuertes y haluros de amonio. La cantidad de catalizador usado está en el intervalo de 0,1 a 5,0 por ciento en peso con referencia a la mezcla de reacción completa, preferiblemente 0,4 a 2,0 por ciento en peso. La temperatura de la reacción está en el intervalo de 25 a 150°C, preferiblemente 50 a 110°C. Durante la reacción de los compuestos vinílicos activados con la β -dicetona o β -cetoéster que tiene un átomo de H ácido, la mezcla de reacción se rocía con aire.

45 Adicionalmente, se puede usar un inhibidor de la polimerización a fin de evitar una gelación indeseada provocada por los compuestos vinílicos reactivos durante la síntesis. La cantidad está en el intervalo de 0,01 a 0,5 por ciento en peso. Los inhibidores de la polimerización adecuados son, por ejemplo, 4-metoxifenol, fenotiazina e hidroquinona. Mediante el procedimiento descrito anteriormente, los productos obtenidos son sólidos o líquidos, y se pueden purificar mediante recristalización o destilación a presión reducida.

50 El producto final del procedimiento mencionado anteriormente se obtiene principalmente como un compuesto que tiene una estructura química única, bien definida. Sin embargo, cuando se usa un compuesto vinílico activado polifuncional o una β -dicetona o un β -cetoéster polifuncional mencionados anteriormente, el producto final se puede obtener como una mezcla que contiene varios compuestos estructurales.

El fotoiniciador según esta invención es utilizable para curar monómeros, oligómeros o polímeros curables mediante radicales.

Esto es, la composición fotocurable según la presente invención comprende

55 (i) un fotoiniciador mencionado anteriormente, y

(ii) un compuesto etilénicamente insaturado curable por radicales.

Una cantidad del fotoiniciador en la composición fotocurable está preferiblemente en el intervalo de 1 a 15 por ciento en peso. En particular, la cantidad está preferiblemente en el intervalo de 2 a 10 por ciento en peso.

5 Entre los compuestos etilénicamente insaturados curables por radicales, se pueden polimerizar muy bien especialmente aquellos que están activados por heteroátomos. Los ejemplos para este tipo de compuestos son monómeros tales como ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, acrilonitrilo, acrilamida, acroleína, acetato de vinilo, propionato de vinilo, N-vinilpirrolidona, N-vinilcarbazol, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

Cuando se usan estos monómeros, la presente composición se puede obtener disolviendo el fotoiniciador en los monómeros. Esto se lleva a cabo agitando o calentando la mezcla.

10 Además, el compuesto etilénicamente insaturado curable por radicales también incluye un compuesto que tiene dos o más grupos etilénicamente insaturados curables por radicales. Los ejemplos para estos compuestos son diacrilato de 1,2-etanodiol, diacrilato de 1,2-propanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de hexan-1,6-diol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de neopentilglicol etoxilado, diacrilato de neopentilglicol propoxilado, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de éter diglicídico de bisfenol A, diacrilato de éter diglicídico de bisfenol A etoxilado, diacrilato de polietilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, triacrilato de trimetilolpropano propoxilado, triacrilato de glicerina propoxilada, isocianurato de tris(2-acriloiloxietilo), triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol etoxilado, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, tetraacrilato de di(trimetilolpropano), pentaacrilato de di(pentaeritritol), hexaacrilato de di(pentaeritritol) y oligómeros y polímeros que contienen grupos acrilato obtenidos mediante conversión de poliepóxidos con ácido acrílico (epoxiacrilato) o mediante conversión de poliesterpoliol con ácido acrílico o acrilatos de alquilo monoméricos (poliesteracrilatos) o mediante conversión de prepolímeros de isocianato con acrilato de 2-hidroxietilo ((poliacrilato de urea) y aceite de haba de soja acrilado y aceite de silicona acrilado.

La composición de la presente invención puede contener otro fotoiniciador convencional en tanto que no se vean alterados los efectos de la presente invención.

25 El fotoiniciador convencional incluye benzofenona, cetona de Michler, dialquilacetofenona, haloalquilacetofenona, aminoalquilfenona, óxido de acilfosfina y los denominados sensibilizadores tales como isopropiltioxantona y 3-cetocumarina.

Adicionalmente, la composición fotocurable de la invención puede contener los denominados aceleradores tales como tributilamina, N-metildietanolamina, N-butildietanolamina, trietanolamina, piperidina, morfolina, piperazina, y aminas acriladas, obtenidas a partir de diacrilato de 1,6-hexanodiol y etanolamina.

35 A fin de evitar la inhibición de la polimerización por el oxígeno, se puede añadir un compuesto ceroso, además de los componentes anteriores. En consecuencia de su solubilidad apropiada en las mezclas, flotan sobre la parte superior de la mezcla al comienzo de la polimerización y forman una capa protectora delgada entre el oxígeno atmosférico y la mezcla polimerizante. Adicionalmente, se pueden añadir compuestos autooxidantes como éteres alílicos, que en algunos casos evitan la inhibición de la polimerización por el oxígeno.

Además, la composición fotocurable puede contener aditivos bien conocidos, por ejemplo sílice, cemento, talco, agentes niveladores, agentes humectantes como polielectrolito, desgasificadores como copolímeros de polisiloxano, agentes de flujo y de circulación, tensioactivos, agentes deslustrantes, y plastificantes tales como un ftalato.

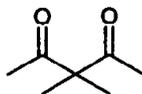
40 La composición fotocurable según esta invención se puede obtener mezclando uniformemente los componentes respectivos anteriores, y se puede curar mediante rayos de energía elevada, preferiblemente rayos ultravioleta.

Como fuentes de radiación, se puede usar la luz solar o radiación artificial generada mediante lámparas de mercurio de presión elevada, media o baja, o lámparas de xenón o de wolframio. La longitud de onda de la radiación aplicada está en un intervalo de 200 a 500 nm, preferiblemente 250 a 350 nm. La duración de la exposición depende de la cantidad y del tipo del fotoiniciador usado, y se puede seleccionar a partir de una fracción de un segundo hasta 45 varios minutos. Asimismo, en la polimerización en masa, el tiempo de exposición puede estar en el intervalo de horas.

Ejemplos

Ejemplo 1:

3,3-Dimetil-2,4-pentanodiona

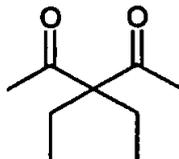


5 Se mezclaron 50 g de 2,4-pentanodiona, 178 g de yodo-metano, 120 g de carbonato potásico, y 340 ml de acetona, y se calentaron a reflujo durante 18 horas. Después de enfriar, se añadieron 200 ml de éter de petróleo, y el sólido se separó por filtración y se lavó con 300 ml de una mezcla 1:1 de éter de petróleo. La 3-metil-2,4-pentanodiona residual se eliminó haciéndola reaccionar con acrilato de etilo. El producto bruto se destiló para producir 23 g de 3,3-dimetil-2,4-pentanodiona (punto de ebullición: 63°C/20 mbares; pureza: > 99%; incoloro).

Contenido del elemento estructural activo C₃O₃: 54%.

Ejemplo 2

3,3-Dietil-2,4-pentanodiona

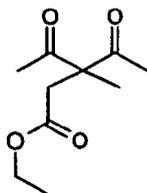


10 Se mezclaron 25 g de 2,4-pentanodiona, 98,3 g de bromo-etano, 80 g de carbonato potásico, y 175 ml de acetona, y se pusieron a reflujo durante 39,5 horas. El sólido se separó por filtración y se lavó con éter de petróleo y acetona. A la capa líquida, se añadieron 2,0 g de 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno, y la mezcla se puso a reflujo durante dos días. Después de añadir 11,6 g adicionales de 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno y poner a reflujo durante siete horas, se añadieron 25 g de acrilato de etilo, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente, y el disolvente se separó por destilación y la mezcla se puso a reflujo durante 8 horas. La base se neutralizó añadiendo ácido acético, se lavó con una disolución acuosa de carbonato potásico, y se extrajo con éter dietílico. La capa etérea se secó, y el producto se aisló mediante destilación fraccionada para producir 9 g de producto (punto de ebullición 190°C/1000 mbares; pureza: 75%; incoloro).

Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 44%.

20 Ejemplo 3

Éster etílico del ácido 3-acetil-3-metil-4-oxo-pentanoico



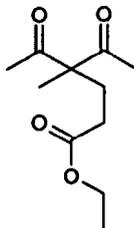
25 Se añadieron 28 g de hidróxido de potasio disuelto en 28 ml de agua a una mezcla de 50 g de 2,4-pentanodiona, y 100 ml y 115 ml de dioxano a 0 hasta 10°C. Después de 20 minutos de agitación, se añadieron gota a gota 125 g de éster etílico del ácido bromoacético, y la mezcla se agitó durante 19 horas. Las capas se separaron y se lavaron con agua y éter dietílico. La capa orgánica se secó, y se aisló éster etílico del ácido 3-acetil-4-oxo-pentanoico mediante destilación fraccionada.

30 Se mezclaron y se pusieron a reflujo durante 9 horas 48,3 g de éster etílico del ácido 3-acetil-4-oxo-pentanoico, 41 g de yodo-metano, 34 g de carbonato potásico, y 90 ml de acetona. Después de enfriar, se añadieron 100 ml de éter de petróleo, y el sólido se separó por filtración y se lavó con acetona y éter de petróleo. La destilación fraccionada produjo 33,4 g de éster etílico del ácido 3-acetil-3-metil-4-oxo-pentanoico (punto de ebullición: 69°C/0,02 mbares; pureza: 97%; incoloro).

Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 34%

Ejemplo 4

Éster etílico del ácido 4-acetil-4-metil-5-oxo-hexanoico



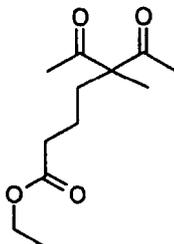
5 Se pusieron a reflujo durante 7 horas 51 g de 2,4-pentanodiona, 89 g de yodo-metano, 66 g de carbonato potásico, y 170 ml de acetona, la mezcla se enfrió, y se añadieron 200 ml de éter de petróleo. Tras filtrar, el sólido se lavó con acetona y éter de petróleo, y se aisló 3-metil-2,4-pentanodiona mediante destilación fraccionada.

10 Se mezclaron 30 g de 3-metil-2,4-pentanodiona y 0,4 g de 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno, y se añadieron gota a gota 39,3 g de acrilato de etilo, controlándose la temperatura mediante enfriamiento con hielo. La agitación se continuó durante 16 horas, la base se neutralizó, se añadieron 50 ml de éter dietílico, y la mezcla se extrajo con una disolución acuosa de carbonato de sodio y con agua. La destilación fraccionada de la capa orgánica produjo 33,4 g de éster etílico del ácido 4-acetil-4-metil-5-oxo-hexanoico (punto de ebullición: 95°C/0,02 mbares; pureza: 98%; incoloro).

Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 32%.

Ejemplo 5

15 Éster etílico del ácido 5-acetil-5-metil-6-oxo-heptanoico



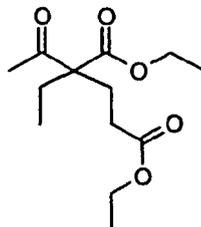
20 Se calentaron a reflujo 10 g de acetilacetato de sodio y 20 g de carbonato potásico en 50 ml de acetona, y se añadieron gota a gota 15 g de éster etílico del ácido bromoacético durante 15 minutos. Después de poner a reflujo durante varios días, el sólido se separó por filtración y se lavó con éter de petróleo y acetona. La destilación fraccionada produjo 6,4 g de éster etílico del ácido 5-acetil-6-oxo-heptanoico.

25 Se pusieron a reflujo durante 18 horas 5,5 g de éster etílico del ácido 5-acetil-6-oxo-heptanoico, 5,7 g de carbonato potásico, 15 g de yodo-metano, y 15 ml de acetona. Después de enfriar, se añadió éter de petróleo, y el sólido se separó por filtración y se lavó con acetona y éter de petróleo. La destilación fraccionada y la redestilación produjeron 5,11 g de éster etílico del ácido 5-acetil-5-metil-6-oxo-heptanoico (punto de ebullición: 151°C/20 mbares; pureza: 82%; incoloro).

Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 30%.

Ejemplo 6

Éster 1,5-dietílico del ácido 2-acetil-2-etil-pentanodioico

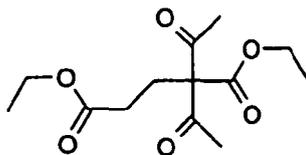


5 Se mezclaron 10 g de 2-etilacetoacetato de etilo y 0,1 g de 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno, y se añadieron 8 g de acrilato de etilo a temperatura ambiente durante 25 minutos. La mezcla se agitó durante 23 horas, se neutralizó, se vertió en 20 ml de éter dietílico, y se extrajo con una disolución acuosa de carbonato potásico y con agua. La destilación fraccionada de la capa orgánica produjo 7,5 g de éster dietílico del ácido 2-acetil-2-etil-pentanodioico (punto de ebullición: 145°C/20 mbares; pureza: >99%; incoloro).

Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 27%.

10 Ejemplo 7

2,2-Diacetil-1,5-pentanodioato de dietilo



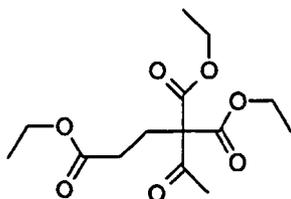
15 Se mezclaron 5 g de sal sódica de acetoacetato de etilo con 30 ml de tolueno. Se añadieron gota a gota 5 g de cloruro de ácido acético durante 20 minutos, y la mezcla se agitó durante una hora a temperatura ambiente, y a 85°C durante 3 horas. El sólido se separó por filtración y se lavó con éter dietílico. La destilación fraccionada de la fase líquida produjo 2-acetil-3-oxo-butirato de etilo.

20 Se mezclaron 2,0 g de 2-acetil-3-oxo-butirato de etilo con 5 gotas de 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno. Se añadieron gota a gota 2,7 g de acrilato de etilo durante 10 minutos. La mezcla se agitó durante 30 horas a temperatura ambiente, se añadieron 2 ml de ácido acético para neutralizar la base, y la mezcla se extrajo con una disolución acuosa de carbonato de sodio y con agua. La destilación fraccionada produjo 1,5 g de éster dietílico del ácido 2,2-diacetil-1,5-pentanodioico (pureza: 70%; incoloro).

Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 25%.

Ejemplo 8

2-Acetil-2-(etoxicarbonil)-1,5-pentanodioato de dietilo



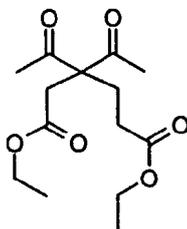
25 Se añadieron gota a gota 60 g de 2-carboxietil-1,5-pentanoato de dietilo a 10,44 g de hidruro de sodio cubierto por 100 ml de tolueno. Cuando cesó la producción de calor, se añadieron gota a gota 28 g de clorofornio de etilo. Cuando se alcanzó la conversión máxima, el valor del pH se ajustó hasta 7 añadiendo ácido clorhídrico, la sal se separó por filtración, y el líquido residual se fraccionó a presión reducida para producir 2-acetil-2-(etoxicarbonil)-1,5-pentanodioato de dietilo (pureza: 85%; incoloro).

30

Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 23%.

Ejemplo 9

Éster dietílico del ácido 3,3-diacetil-hexanodioico

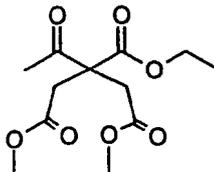


- 5 Se mezclaron 37 g de éster etílico del ácido 3-acetil-4-oxo-pentanoico, sintetizado según el procedimiento dado en el Ejemplo 15, y 0,3 g de 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno, y se añadieron gota a gota 30 g de acrilato de etilo durante 30 minutos. Tras agitar durante 24 horas, la base se neutralizó añadiendo ácido acético. Se añadieron 80 ml de éter dietílico, y la mezcla se extrajo con 60 ml de una disolución acuosa de carbonato de sodio y con 150 ml de agua. La destilación fraccionada de la capa orgánica libre de agua produjo 46,2 g de éster dietílico del ácido 3,3-diacetil-hexanodioico (punto de ebullición: 150°C/0,03 mbares; pureza: > 99%; incoloro).

- 10 Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 24%.

Ejemplo 10

Éster 1,5-dimetílico del ácido 3-acetil-3-(etoxicarbonil)-pentanodioico

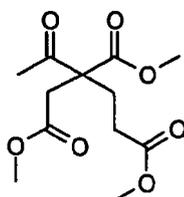


- 15 Se disolvieron 86 g de terc-butolato de potasio en 150 ml de dimetilacetamida, y se añadieron gota a gota 100 g de éster etílico del ácido acetoacético, con agitación. Subsiguientemente, se añadieron gota a gota 83 g de éster metílico del ácido cloroacético. Cuando finalizó la reacción exotérmica, se añadieron alternativamente 5 g de terc-butolato de potasio y 5 g de éster metílico del ácido cloroacético, hasta que se terminó la conversión. El sólido se separó por filtración y se lavó con acetato de etilo. La destilación fraccionada produjo 30 g de éster dimetílico del ácido 3-acetil-3-(etoxicarbonil)-pentanodioico (pureza: 91%; incoloro).

- 20 Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 25%.

Ejemplo 11

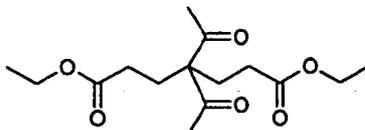
Éster 1,6-dimetílico del ácido 2-acetil-2-(etoxicarbonil)-hexanodioico



- 25 Se añadieron gota a gota 15 g de acrilato de metilo a una mezcla que consiste en 30 g de éster dimetílico del ácido 2-acetil-1,4-butírico y 0,5 g de 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno. La mezcla se agitó a 75°C durante 4 horas. Después de enfriar, se neutralizó con ácido acético, se lavó con una disolución acuosa de carbonato potásico, y se lavó subsiguientemente con agua, y se destiló, y se obtuvo éster dimetílico del ácido 2-acetil-2-(etoxicarbonil)-hexanodioico incoloro con un 95% de pureza.

Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 25%

Ejemplo 12



Éster 1,7-dietílico del ácido 4,4-diacetilheptanodioico

- 5 Se mezclaron 20 ml de 2,4-pentanodiona, 40 ml de acrilato de etilo, y 1,5 g de 1,8-diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-eno, y se agitó durante 3 horas a 80°C en aire. El producto bruto se destiló (punto de ebullición: 155°C/10⁻² mbares). El producto destilado se cristalizó en cristales rómbicos que tienen una pureza de 99,4% (cromatografía de gases). Punto de fusión: 64°C. El producto era incoloro. Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 23%.

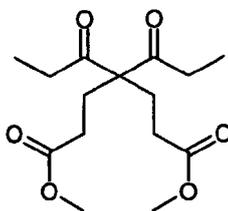
Ejemplo 13

Éster 1,7-dimetílico del ácido 4-acetil-4-(metoxicarbonil)-heptanodioico

- 10 Se mezclaron 50,0 g de acetoacetato de metilo y 100,0 g de acrilato de metilo, y se añadieron 0,6 g de tetrametilguanidina y 0,05 g de 4-metoxifenol. La mezcla se agitó a 85°C durante 3 horas en aire, y el acrilato de metilo en exceso se eliminó por destilación, conduciendo a un producto bruto líquido amarillento con una pureza de 91%. La destilación fraccionada final del producto bruto produjo el compuesto sujeto, que fue incoloro, teniendo un punto de ebullición: 145°C (10⁻² mbares) y una pureza: GC > 99%.
- 15 Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 24%.

Ejemplo 14

Éster 1,7-dimetílico del ácido 4,4-di-(1-oxopropil)-heptanodioico

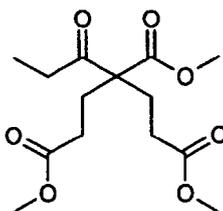


- 20 Se añadieron gota a gota 40,0 g (0,465 moles) de acrilato de metilo a 21,9 g (0,171 moles) de 3,5-heptanodiona y 0,2 g (1,3 x 10⁻³ moles) de DBU. Después de la adición de las dos terceras partes del acrilato, la temperatura se elevó hasta 40°C. La agitación se continuó durante tres horas, después las mezclas se calentaron a reflujo, y se añadieron 0,5 g adicionales (3,3 x 10⁻³ moles) de DBU. El reflujo se continuó durante 6 horas, el acrilato en exceso se separó por destilación, y el producto se aisló mediante destilación fraccionada. Se obtuvieron 22,8 g (0,08 moles) de 4,4-di-(1-oxopropil)-heptanodioato de dimetilo (temperatura de ebullición: 175°C a 0,02 mbares; rendimiento: 44%; incoloro).

Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 23%.

Ejemplo 15

Éster 1,7-dimetílico del ácido 4-(metoxicarbonil)-4-(1-oxopropil)-heptanodioico



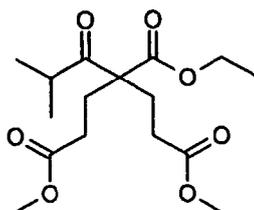
- 30 Se mezclaron a temperatura ambiente en un matraz de fondo redondo de tres bocas, equipado con un embudo de adición y un condensador de reflujo, 39,9 g (0,31 moles) de 3-oxo-pentanoato de metilo y 1,9 g (0,012 moles) de DBU. Se añadieron lentamente gota a gota 66,4 g (0,77 moles) de acrilato de metilo. Después de que el

comportamiento exotérmico se estabilizó, la mezcla de reacción se agitó a 60°C durante dos horas adicionales. Se añadió ciclohexano, y la mezcla se lavó con ácido clorhídrico diluido, y se lavó subsiguientemente con agua destilada hasta que la capa acuosa mostró una reacción neutra. La capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio, el disolvente se eliminó, y el producto de adición se aisló mediante destilación fraccionada a vacío. Se obtuvieron 21,4 g (0,20 moles) de éster 1,7-dimetílico del ácido 4-(metoxicarbonil)-4-(1-oxopropil)-heptanodioico (rendimiento: 64%; temperatura de ebullición: 130°C a 0,02 mbares; incoloro).

Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 23%.

Ejemplo 16

Éster 1,7-dimetílico del ácido 4-(etoxicarbonil)-4-(2-metil-1-oxopropil)-heptanodioico

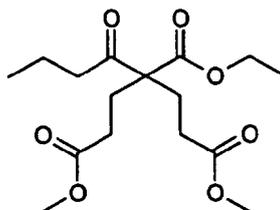


Se colocaron en un matraz de fondo redondo de tres bocas, equipado con un embudo de adición y un condensador de reflujo, 12,0 g (0,08 moles) de 4-metil-3-oxo-pentanoato de etilo y 0,5 g (0,003 moles) de DBU. Se añadieron lentamente gota a gota, a temperatura ambiente, 16,0 g (0,18 moles) de acrilato de metilo. Después de que el comportamiento exotérmico de la reacción se estabilizó, la mezcla de reacción se agitó a 60°C durante dos horas adicionales. La mezcla se vertió en ciclohexano y se lavó con ácido clorhídrico diluido, y se lavó subsiguientemente con agua destilada hasta que la capa acuosa fue neutra. La capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio, el disolvente se eliminó, y el producto de adición se aisló mediante destilación fraccionada a vacío. Se obtuvieron 15,0 g (0,045 moles) de éster 1,7-dimetílico del ácido 4-(etoxicarbonil)-4-(2-metil-1-oxopropil)-heptanodioico (rendimiento: 56%; punto de ebullición: 145°C a 0,02 mbares; incoloro).

Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 21%.

Ejemplo 17

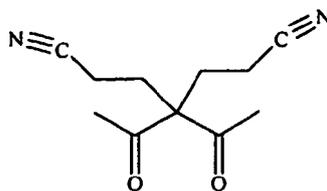
Éster 1,7-dimetílico del ácido 4-(etoxicarbonil)-4-(1-oxobutil)-heptanodioico



Se colocaron en un matraz de fondo redondo de tres bocas, equipado con un embudo de adición y un condensador de reflujo, 41,2 g (0,26 moles) de 3-oxo-hexanoato de etilo y 1,9 g (0,012 moles) de DBU. Se añadieron lentamente gota a gota, a temperatura ambiente, 56,3 g (0,65 moles) de acrilato de metilo. Después de que el comportamiento exotérmico se estabilizó, la mezcla de reacción se agitó a 60°C durante dos horas adicionales. La mezcla se vertió en ciclohexano y se lavó con ácido clorhídrico diluido, y se lavó subsiguientemente con agua destilada hasta que la capa acuosa mostró una reacción neutra. La capa orgánica se secó con sulfato de sodio, el disolvente se eliminó, y el producto de adición residual se aisló mediante destilación fraccionada a vacío. Se obtuvieron 50,0 g (0,15 moles) de éster 1,7-dimetílico del ácido 4-(etoxicarbonil)-4-(1-oxobutil)-heptanodioico (rendimiento: 58%; punto de ebullición: 149°C a 0,007 mbares; incoloro).

Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 21%.

Ejemplo 18



3,3-Diacetil-1,5-dicianopentano

- 5 Después de la adición de 0,25 g de KOH, disuelto en 2,5 ml de metanol, a 15,0 g de 2,4-pentanodiona, se añadieron gota a gota 35,0 g de acrilonitrilo, sin que la temperatura de la reacción excediese 40°C. El producto, que precipitó durante el proceso, se separó por filtración, se lavó con una pequeña cantidad de acetona, y se secó. Punto de fusión: 185-186°C. Pureza > 98%. El producto fue incoloro.

Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 33%.

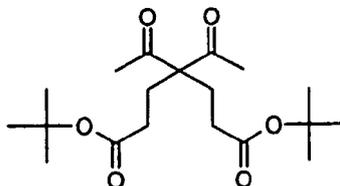
Ejemplo 19

- 10 5,5-Diacetilnonano-2,8-diona

Una mezcla de 15,0 g de 2,4-pentanodiona y 0,35 g de tetrametilguanidina se añadió a 40,0 g de 2-butanona gota a gota, sin que la temperatura de la reacción excediese 40°C. Después, el exceso de 2-butanona se eliminó por destilación a presión reducida (200 mbars). El producto final se obtuvo con una pureza de 96% como un producto incoloro. Punto de fusión: 59°C. Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 28%.

- 15 Ejemplo 20

Éster 1,7-di-*tert*-butílico del ácido 4,4-diacetil-heptanodioico

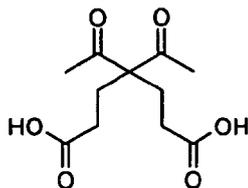


- 20 Se añadieron gota a gota, a temperatura ambiente, 282 g de acrilato de *tert*-butilo a una mezcla de 100 g de 2,4-pentanodiona y 3 g de 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno, y se agitó durante 5 horas. Una pequeña porción de metanol se añadió a la mezcla a 40°C. Un producto bruto precipitó de la mezcla a temperatura ambiente, y se recristalizó en metanol para obtener éster di-*tert*-butílico del ácido 4,4-diacetil-heptanodioico como cristales blancos con un rendimiento de 54% (pureza: 100%; incoloro).

Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 20%.

Ejemplo 21

- 25 Ácido 4,4-diacetil-1,7-heptanodioico

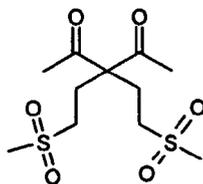


- 30 Se hidrolizó a 95°C durante 5 horas éster di-*tert*-butílico del ácido 4,4-diacetil-heptanodioico usando una mezcla de *tert*-butanol y agua como disolvente y 11% en peso de ácido clorhídrico. El disolvente se eliminó, y el producto bruto obtenido se recristalizó en una mezcla de acetona y éter de petróleo (1:1) para producir ácido 4,4-diacetil-heptanodioico como cristales blancos con un rendimiento de 69%. (Punto de fusión: 176°C; pureza 94%; incoloro).

Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 28%.

Ejemplo 22

3,3-Diacetil-1,5-bis(metilsulfonil)-pentano

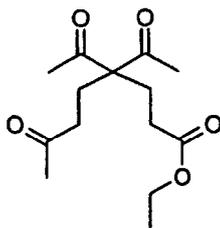


- 5 Se mezclaron 6 g de 2,4-pentanodiona y 3 gotas de trietilamina, y se añadieron gota a gota a temperatura ambiente 7 g de metil vinil sulfona. Tras agitar a 60°C durante 7 horas, se añadieron 5 gotas de 1,8-diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-eno, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas. La mezcla se agitó con 25 ml de etanol, y se neutralizó después de que precipitó un sólido blanco. La mezcla se vertió en 200 ml de agua y hielo, y se mantuvo en el frigorífico durante la noche. El disolvente se separó por filtración, se secó y se recristalizó en 500 ml de etanol.
- 10 Se obtuvieron 2,9 g de agujas largas blancas del compuesto sujeto (punto de fusión: 162°C; pureza: >99%; incoloro).

Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 22%.

Ejemplo 23

Éster etílico del ácido 4,4-diacetil-7-oxo-octanoico



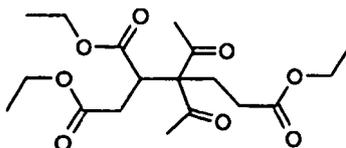
- 15 Se mezclaron 60 g de 2,4-pentanodiona y 0,1 g de trietilamina, y se añadieron gota a gota a temperatura ambiente 28 g de 2-butanona. La mezcla se agitó durante 42 horas, y el producto bruto se separó por destilación. La redestilación dio 31,4 g de 3-acetil-2,6-heptanodiona.

- 20 Se mezclaron 10,2 g de 3-acetil-2,6-heptanodiona y 5 gotas de 1,8-diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-eno, y se añadieron gota a gota durante 15 minutos 9 g de acrilato de etilo. Tras agitar durante 16 horas, la base se neutralizó con ácido acético, se añadieron 30 ml de éter dietílico, y la disolución se extrajo con disolución de carbonato de sodio y con agua. La destilación fraccionada de la capa orgánica seca produjo 9,3 g de éster etílico del ácido 4,4-diacetil-7-oxo-octanoico (punto de ebullición: 136°C/0,02 mbares; pureza: 81%; incoloro).

Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 26%.

Ejemplo 24

- 25 Éster dietílico del ácido 4,4-diacetil-5-(etoxicarbonil)-heptanodioico



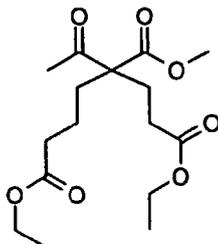
- 30 a) A una mezcla de 70 g de 2,4-pentanodiona y 1,72 g de trioctilfosfina, se añadieron gota a gota durante 40 minutos 45 g de acrilato de etilo, manteniendo la temperatura a 0-5°C mediante enfriamiento. Tras agitar durante 65 horas, se añadieron 2 ml de ácido acético y 150 ml de éter dietílico, y la disolución se extrajo con una disolución acuosa de carbonato de sodio y con agua. La capa orgánica se secó, y se aisló éster etílico del ácido 4-acetil-5-oxohexanoico mediante destilación fraccionada.

b) Se mezclaron 25,7 g de éster etílico del ácido 4-acetil-5-oxohexanoico y 0,3 g de 1,8-diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-eno, y se añadieron a temperatura ambiente durante 40 minutos 35 g de éster dietílico del ácido

- 5 fumárico. Después de agitar durante 24 horas, se duplicó la cantidad de 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno, y la agitación continuó hasta que se terminó la conversión. Se añadieron 0,5 g de ácido acético y 50 ml de éter dietílico, y la disolución se extrajo con una disolución acuosa de carbonato potásico y con agua. La destilación fraccionada de la capa orgánica seca produjo 25,6 g de éster dietílico del ácido 4,4-diacetil-5-(etoxicarbonil)-heptanodioico (punto de ebullición: 170°C/0,002 mbares; pureza: 93%; incoloro). Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 18%.

Ejemplo 25

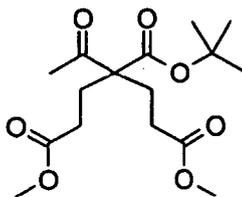
Éster 1,8-dimetílico del ácido 4-acetil-4-(metoxicarbonil)-octanodioico



- 10 Se disolvieron 0,3 g de sodio en 160 g de acetoacetato de metilo, y se añadieron gota a gota 86 g de acrilato de metilo a una temperatura por debajo de 30°C. La reacción se continuó durante una hora, y subsiguientemente el pH se ajustó hasta 7. La sal se separó por filtración, y el producto bruto se purificó por destilación para producir éster 5-etil-1-metílico del ácido 2-acetilpentanoico.
- 15 Se disolvieron 12,5 g de 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno y 2,3 de sodio en 50 g de éster 5-etil-1-metílico del ácido 2-acetilpentanoico, y se añadieron gota a gota 48 g de éster etílico del ácido bromobutírico. Cuando la temperatura disminuyó, se añadieron 2 g adicionales de 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno. Después de que se consumió casi todo el educto, la sal se separó por filtración y se aisló éster dimetílico del ácido 4-acetil-4-(metoxicarbonil)-octanodioico mediante destilación fraccionada para producir 44 g de producto incoloro (pureza: 94%).
- 20 Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 21%.

Ejemplo 26

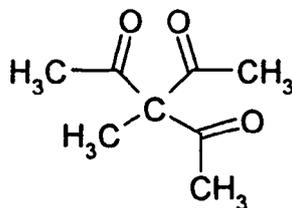
Éster 1,7-dimetílico del ácido 4-acetil-4-(terc-butoxicarbonil)-heptanodioico



- 25 Se agitaron a temperatura ambiente 0,5 g de 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno y 40 g de acetoacetato de terc-butilo. Se añadieron 60 g de acrilato de metilo en gotas. La reacción exotérmica comenzó inmediatamente. Se dejó que la temperatura de la mezcla alcanzase 80°C. La mezcla se agitó a 80°C durante dos horas adicionales. El catalizador básico se eliminó lavándolo con ácido clorhídrico diluido, y la capa orgánica se fraccionó a vacío. El éster 1,7-dimetílico del ácido 4-acetil-4-(terc-butoxicarbonil)-heptanodioico incoloro puro hierve a 149°C/0,025 mbares (rendimiento: 56 g).
- 30 Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 21%.

Ejemplo 27

1,1,1-Triacetiletano



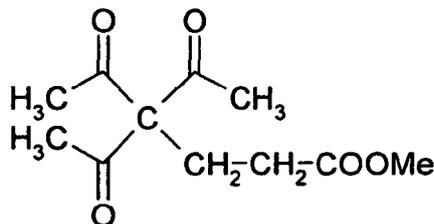
5 Se preparó 3-metilpentanodiona-2,4 a partir de acetilacetona y yoduro de metilo en presencia de carbonato potásico (Organic Syntheses, Coll. Vol. V, 785).

10 Se trataron 57 g de 3-metilpentanodiona-2,4 con 12 g de hidruro de sodio. Durante este proceso, la temperatura se mantuvo a 30-40°C. Entonces, se añadieron 200 ml de éter dietílico, y a esto se añadieron en gotas 39,25 g de cloruro de acetilo. La mezcla se agitó durante 3 horas en éter hirviendo, y se lavó con hidróxido de potasio. El éter dietílico se separó por destilación a vacío. El líquido ligeramente amarillento que queda fue triacetiletano bruto, que tiene una pureza de más de 90%.

Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 44%.

Ejemplo 28

Éster metílico del ácido 4,4-diacetil-5-oxohexanoico



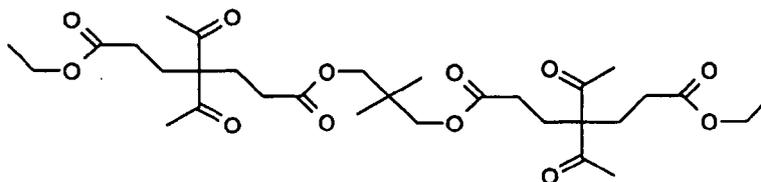
15 El éster metílico del ácido 4-acetil-5-oxohexanoico se preparó a través de la adición de Michael de acrilato de metilo a acetilacetona en presencia de sodio metálico. El producto bruto se purificó mediante destilación a vacío, y se obtuvo con una pureza de aproximadamente 99%.

20 Se hicieron reaccionar 92,5 g de éster metílico del ácido 4-acetil-5-oxohexanoico con 11,5 g de sodio metálico en 200 ml de éter dietílico. Después de que la disolución del sodio estuvo terminada, se añadieron en gotas 39,25 g de cloruro de acetilo, y la mezcla hirviendo resultante se agitó durante 6 horas. Después, la mezcla de reacción se filtró, se lavó con hidróxido de potasio acuoso y con agua, seguido de la evaporación del disolvente. La destilación a vacío final produjo el compuesto sujeto como un líquido amarillento que tiene a pureza de más de 90%.

Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 30%.

Ejemplo 29

25 4,4-Diacetilheptano-1,7-dioato de 3-{4-acetil-4-[2-(etoxicarbonil)etil]-5-oxohexanoiloxi}-2,2-dimetilpropilo y etilo



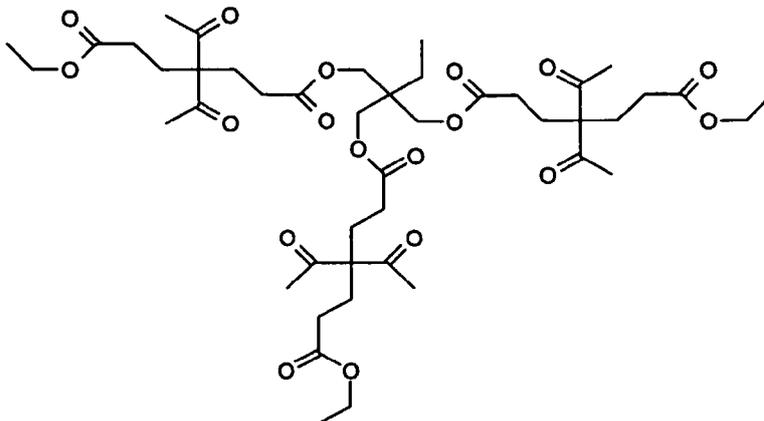
Se mezclaron 5,0 g de éster etílico del ácido 4-acetil-5-oxohexanoico y cinco gotas de 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno, y se añadieron gota a gota 2,6 g de diacrilato de neopentilglicol. La mezcla se agitó durante tres horas para producir un aceite incoloro altamente viscoso. La cromatografía de permeación en gel mostró un pico principal a 690

g/mol, el espectro de resonancia magnética nuclear y el espectro de infrarrojos estuvieron de acuerdo con la estructura esperada.

Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 22%.

Ejemplo 30

- 5 4,4-Diacetilheptano-1,7-dioato de 2,2-bis((4-acetil-4-[2-(etoxicarbonil)etil]-5-oxohexanoiloxi)metil)butilo y etilo

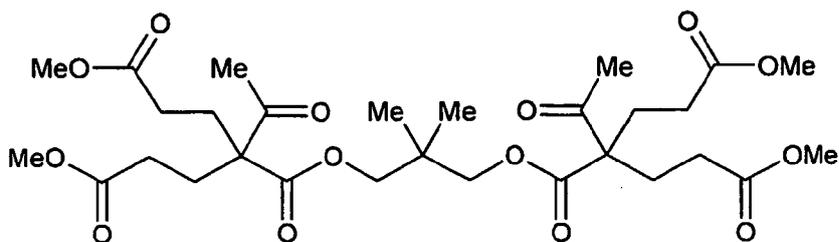


- 10 Se mezclaron 5,0 g de éster etílico del ácido 4-acetil-5-oxo-hexanoico y cinco gotas 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno, y se añadieron gota a gota 2,4 g de triacrilato de trimetilolpropano. La mezcla se agitó durante tres horas para producir un aceite incoloro altamente viscoso. La cromatografía de permeación en gel mostró un pico principal a 958 g/mol, y el espectro de resonancia magnética nuclear y el espectro de infrarrojos estuvieron de acuerdo con la estructura esperada.

Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 23%.

Ejemplo 31

- 15 4-Acetil-4-[(3-(2,2-bis[2-(metoxicarbonil)etil]-3-oxobutanoiloxi)-2,2-dimetilpropil)oxycarbonil]heptano-1,7-dioato de dimetilo

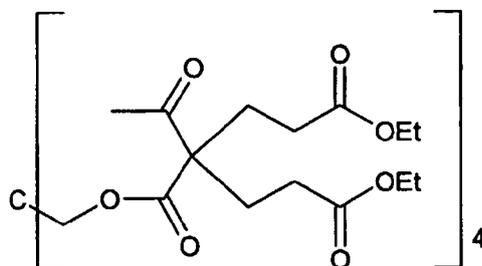


La transesterificación de neopentilglicol con acetoacetato de etilo produjo diacetoacetato de neopentilglicol. El producto bruto se aisló a través de una destilación de recorrido corto (110°C a 0,001 mbares) para producir el diacetoacetato de neopentilglicol puro (> 98%) como un líquido incoloro.

- 20 Se agitaron 40 g de este diacetoacetato y 0,4 g de 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno a temperatura ambiente, y se añadieron gota a gota 100 g de acrilato de metilo. Después de que la primera reacción exotérmica terminó, la mezcla se agitó durante 3 horas a 80°C. Después, el exceso de acrilato de metilo se separó por destilación a vacío. El compuesto sujeto quedó como un líquido viscoso ligeramente amarillento. El rendimiento fue 88 g. El espectro de resonancia magnética nuclear y el espectro de infrarrojos confirmaron la estructura esperada.
- 25 Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 22%.

Ejemplo 32

Fotoiniciador a base de tetraacetoacetato de pentaeritritol y acrilato de etilo



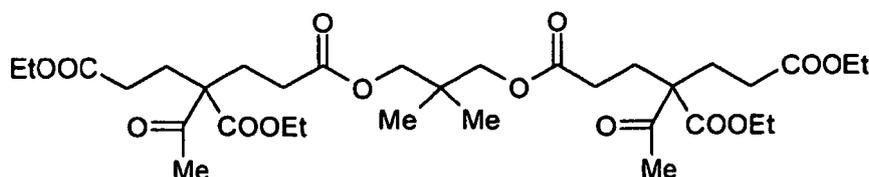
- 5 Se añadieron 100 g de acrilato de etilo y 2 g de KOH metanólico al 10% a 50 g de un tetraacetoacetato, sintetizado mediante transesterificación de pentaeritritol con acetoacetato de etilo. La mezcla se agitó durante 3 horas a 80°C. Subsiguientemente, el catalizador básico se neutralizó con ácido acético. El producto de reacción bruto resultante fue un aceite amarillento altamente viscoso. Peso molecular $M_w = 860$ (GPC).

Contenido del elemento estructural activo C_3O_2 : 21%.

Ejemplo 33

- 10 (4S)-4-Acetil-4-(etoxicarbonil)heptano-1, 7-dioato de 3-((4S)- 4 -(etoxicarbonil)- 4 -[2-(etoxicarbonil)etil]-5-oxohexanoiloxi)- 2, 2-dimetilpropilo y etilo

(Fotoiniciador a base de NPGDA y dietilglutarato de acetilo)



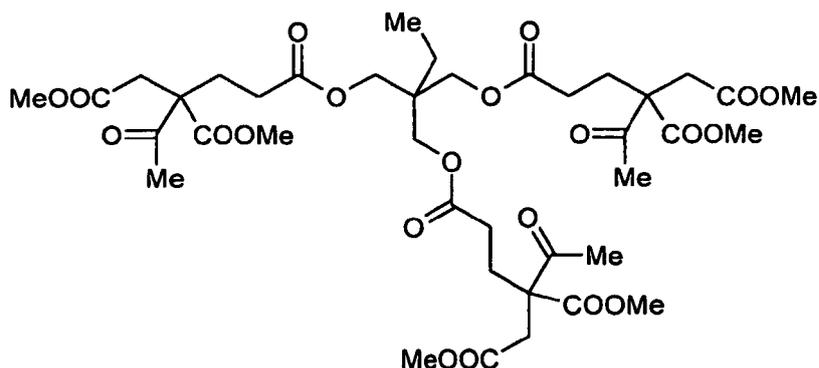
- 15 Se agitaron a temperatura ambiente 46 g de éster dietílico del ácido acetilglutárico y 0,5 g de 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno, y se añadieron gota a gota 21,2 g de diacrilato de neopentilglicol. Después de que terminó la primera reacción exotérmica, la mezcla se agitó durante 3 horas a 80°C. El compuesto sujeto quedó como un líquido viscoso ligeramente amarillento. El rendimiento fue 66,5 g. El espectro de resonancia magnética nuclear y el espectro infrarrojo confirmaron la estructura esperada.

Contenido del elemento estructural activo C_3O_2 : 20%.

20 Ejemplo 34

3-Acetil-3-(metoxicarbonil)hexano-1,6-dioato de 2, 2-bis ((4-(metoxicarbonil)- 4 -[(metoxicarbonil) metil]-5-oxohexanoiloxi)metil) butilo y metilo

(Fotoiniciador a base de TMPTA y dimetilsuccinato de acetilo)

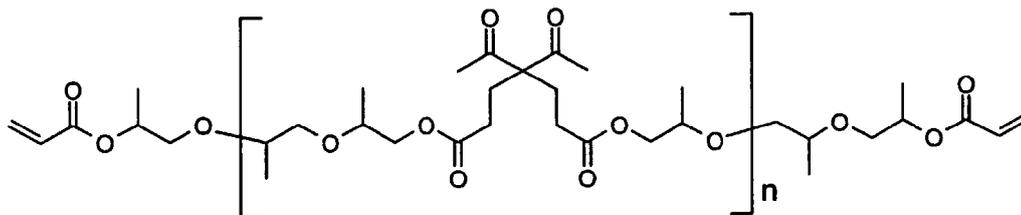


Se agitaron a temperatura ambiente 56,4 g de éster dimetílico del ácido acetilsuccínico y 0,5 g de 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno, y se añadieron gota a gota 30 g de triacrilato de trimetilolpropano. Después de que terminó la primera reacción exotérmica, la mezcla se agitó durante 3 horas a 80°C. El compuesto sujeto quedó como un líquido viscoso ligeramente amarillento. El rendimiento fue 86 g. El espectro de resonancia magnética nuclear y el espectro infrarrojo confirmaron la estructura esperada.

5

Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 24%.

Ejemplo comparativo 1

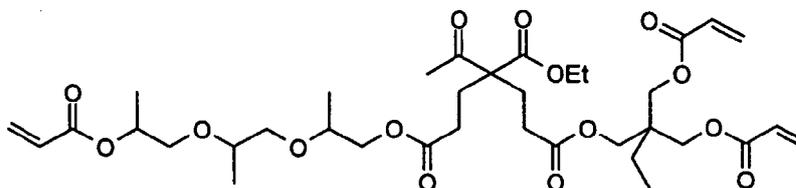


Se mezclaron 0,10 moles de 2,4-pentanodiona, 0,195 moles de diacrilato de tripropilenglicol, y 0,45 g de tetrametilguanidina, y se agitó bajo rociamiento con aire. Después de que hubo comenzado la reacción, la temperatura se dejó alcanzar 90°C. Después, la mezcla se enfrió hasta 80°C y se agitó a esta temperatura durante una hora. Después de enfriar, el producto tuvo una viscosidad de 12000 mPas a 25°C, y un peso molecular de Mw = 2000.

10

Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 9,86%.

15 Ejemplo comparativo 2



+ otros oligómeros

Se mezclaron 50,0 g de triacrilato de trimetilolpropano, 50 g de diacrilato de tripropilenglicol, y 15,0 g de acetoacetato de etilo, y se calentó hasta 50°C antes de añadir 1,5 g de 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno (DBU). La mezcla se roció con aire. Después de que comenzó la reacción exotérmica, la temperatura se dejó elevar hasta 110°C. Después, la mezcla se enfrió hasta 80°C y se agitó durante 1 hora a 80°C. Después de enfriar, el producto resultante tuvo una viscosidad de 18000 mPas a 25°C, y un peso molecular de Mw = 6000.

20

Contenido del elemento estructural activo C₃O₂: 6,73%.

(Propiedades de los revestimientos curados)

25 La siguiente tabla muestra propiedades de diversos revestimientos curados de composiciones fotocurables que contienen iniciadores procedentes de los ejemplos mencionados anteriormente.

En primer lugar, las composiciones fotocurables se prepararon mezclando la composición en la tabla, después revistiéndolas sobre láminas de aluminio como películas delgadas, y curándolas mediante radiación por UV.

30

Los revestimientos curados se ensayaron con respecto a su dureza de lápiz y a su resistencia a disolventes con relación a etilmetilcetona.

Tabla:

Sistema	Fotoiniciador del ejemplo	Concentración (% en peso)	sustancia de ensayo	energía de exposición ¹	resistencia a disolventes ²	dureza de lápiz ³
1	12	3	barniz de sobreimpresión de UV ⁴	0,6 J/cm ²	> 75	H-2H
2	12	7	barniz de sobreimpresión de UV ⁴	0,6 J/cm ²	> 75	2H-3H
3	13	8	barniz de sobreimpresión de UV ⁴	0,6 J/cm ²	~30	HB
4	12	5	epoxi acrilato ⁵	0,6 J/cm ²	> 75	3H
5	12	5	polyéster acrilato ⁶	0,6 J/cm ²	> 75	H
6	13	10	polyéster acrilato ⁶	0,6 J/cm ²	> 75	H
7 ⁸	18	3	epoxi acrilato ⁷	0,1 J/cm ²	> 75	4H
8	19	5	mezcla de acrilatos ⁹	0,5 J/cm ²	> 100	2H

¹Cantidad de luz para la reticulación producida por una lámpara de F 300 H (suma de UV-A-B-C), medida con un radiómetro de EIT.

²Resistencia a disolventes de la película curada, ensayada frotando repetidamente la superficie curada con una lámina de algodón empapada en etilmetilcetona (MEK).

Se contó el número de recurrencias, los denominados doble-frotamientos, realizadas sin daño visible sobre la película.

³Dureza de lápiz que provocó daño visual en la película curada.

⁴Barniz de sobreimpresión de UV, que consiste en 40% de diacrilato de tripropilenglicol, 30% de triacrilato de (trimetilolpropano) y 30% de diacrilato de éter diglicidílico de bisfenol A.

⁵Epoxiacrilato Ebecryl 120 de UCB.

⁶Poliésteracrilato Ebecryl 835 de UCB.

⁷Epoxiacrilato, obtenido haciendo reaccionar Epiclón 1050 de DIC con ácido acrílico.

⁸El curado se llevó a cabo a 110°C, puesto que la mezcla curable es sólida a 25°C.

⁹Mezcla de acrilatos que comprende 30% en peso de diacrilato de dipropilenglicol (DPGDA), 45% en peso de un compuesto de acrilato obtenido haciendo reaccionar Epiclón 1050 de DIC con ácido acrílico, y 25% en peso de triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA).

Se ensayó la fotoactividad de todos los fotoiniciadores preparados.

5 Para los ensayos de curado mediante UV, se usó una mezcla que consiste en 30% en peso de diacrilato de tripropilenglicol (TPGDA), 25% en peso de triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) y 45% en peso de Ebecryl 150 (UCB). Se preparó una disolución de 5% en peso del fotoiniciador ensayado en la mezcla curable por UV, y se revistió sobre una lámina de aluminio como una película de 50 µm de grosor. La muestra se irradió con una Fusión F 300 usando la bombilla H (300 W/pulgada). Las dosis de radiación fueron 0,087 J/cm² para UV-A, 0,058 J/cm² para UV-B y 0,035 J/cm² para UV-C, que da en total 180 mJ/cm². La velocidad de la cinta se ajustó a 16 m/min., y se
10 realizaron 3 pasadas.

Todos los fotoiniciadores ensayados de la invención son fotoactivos e inician una polimerización bajo radiación, indicada mediante la formación de películas resistentes a disolventes. La resistencia a disolventes de la película curada se ensayó frotando la película con una lámina de algodón empapada con 2-butanona (metiletilcetona; MEK) y contando los dobles frotamientos necesarios para provocar defectos visibles en la película. Los resultados se resumen en la siguiente tabla:

5

Fotoiniciador según el ejemplo nº	Resistencia a disolventes de la película curada (dobles frotamientos con MEK)
1	> 100
2	> 100
3	> 100
4	~12
5	> 100
6	~13
7	~32
8	~28
9	> 100
10	> 100
11	> 100
14	~40
15	~42
16	~52
17	~20
19 ^{a)}	> 100
20	> 100
21 ^{b)}	> 100
22 ^{c)}	> 80
23	> 100
24	> 100
25	~40
26	~60
27	> 100
28	~14
29	> 100
30	> 100
31	~60
32	~70

33	< 80
34	< 100
<p>a) se usó una mezcla de ensayo que consiste en 29% de diacrilato de dipropilenglicol (DPGDA), 42% de Ebecryl 150 y 24% de TMPTA</p> <p>b) se ensayó una disolución de 4% en peso del fotoiniciador en una mezcla de 20% de agua desionizada y 76% de Photomer 3165 (Cognis)</p> <p>c) se añadió 10% en peso de dimetilsulfóxido a la mezcla de ensayo a fin de disolver el fotoiniciador</p>	

Como referencia, se revistió una película del mismo grosor sobre la misma lámina que consiste en la mezcla curable por UV, pero sin un fotoiniciador de la presente invención. Esta película no mostró curado y se eliminó fácilmente frotando con una lámina de algodón seca.

5 También, se investigó la influencia del peso molecular de los fotoiniciadores sobre su fotoactividad.

Sustrato: Aluminio

Grosor de la película: 50 μm (húmeda)

¹Irradiancia: 0,5 J/cm²

Bombilla: Bombilla Fusion F 300H

10 Mezcla de ensayo: Barniz de sobreimpresión de UV estándar:

Diacrilato de dipropilenglicol (DPGDA) 30%

Poliéster acrilado Ebecryl 150 45%

Triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) 25%

15 Procedimiento: Los fotoiniciadores se disolvieron en la mezcla de ensayo. La mezcla de ensayo se aplicó sobre un sustrato de aluminio con un grosor de película de 50 μm (húmeda), y se curó bajo luz UV con una bombilla Fusion F 300H. La irradiancia aplicada fue 0,5 J/cm². Después, los revestimientos se evaluaron mediante aspecto, resistencia a disolventes, y dureza.

Entrada	² tipo de PI	% de PI	³ Viscosidad del revestimiento	Aspecto de la superficie	⁴ Resistencia a disolventes	⁵ Dureza de lápiz	Peso molecular
1	-	-	200 mPas	húmedo	0	-	
2	A	5	200 mPas	seco	> 100	2H	240
3	B	5	200 mPas	seco	> 100	2H	300
4	C	5	260 mPas	húmedo	~5	< 6B	1800
5	C	13,7	290 mPas	húmedo-pegajoso	~25	HB	1800
6	C	24,2	340 mPas	pegajoso	> 100	H	1800
7	C	32,4	540 mPas	seco	> 100	H-2H	1800

¹Energía radiante de la bombilla de UV (UVA-C total) en la superficie del revestimiento medida con el radiómetro UVICURE de la compañía EIT.

² Tipo de PI:

A = 5,5-diacetilnonano-2,8-diona, (Ejemplo 19 de esta invención)

B = 4,4-diacetilheptanodioato de dietilo, (Ejemplo 12 de esta invención)

C = resina fotoactiva preparada según el documento US 5945487, columna 9, línea 45.

³Viscosidad del revestimiento, medida con un viscosímetro de cono y plato de ICI a una velocidad de cizallamiento de 5000 D⁻¹

⁴Resistencia a disolventes de la película endurecida, ensayada frotando repetidamente la superficie de la película con una tela de pasta de madera impregnada con metiletilcetona (MEK). Se midió el número de frotamientos que todavía no produjeron ningún daño visible al revestimiento.

(Comparación de propiedades con fotoiniciadores convencionales)

Fotoiniciador	Ejemplo 19	2-hidroxi-2-metilpropiofenona	Óxido de bisacilfenilfosfina
Color	Incoloro	Ligeramente amarillo	Ligeramente amarillo
Coefficientes de extinción molar a 300 nm en metanol	122 ml/g•cm	822 ml/g•cm	18200 ml/g•cm

5 Debido al bajo coeficiente de extinción molar, los fotoiniciadores de la presente invención son particularmente adecuados para curar capas gruesas de revestimientos, lo que se demostró mediante el siguiente experimento:

10 Se llenó un recipiente, que tiene las dimensiones de 1 cm x 1 cm x 1 cm, con una mezcla de ensayo, que contiene 30% de triacrilato de trimetilolpropano, 30% de diacrilato de éter diglicidílico de bisfenol A, 35% de diacrilato de dipropilenglicol y 5% de 5,5-diacetilnonano-2,8-diona (un fotoiniciador según el Ejemplo 19 de la presente invención). Después, el recipiente se irradió desde la parte superior con una bombilla Fusion F300 H (irradiancia > 0,25 J/cm²). Después del proceso de curado, el contenido del recipiente, que contiene una capa gruesa curada en la parte superior y material líquido sin curar debajo, se retiró, y se midió el grosor de la capa superior curada mediante un tornillo micrométrico. Grosor de la capa curada: 800 μm.

Aplicabilidad industrial

15 El fotoiniciador según esta invención se puede utilizar para curar monómeros, oligómeros o polímeros curables por radicales.

20 La composición fotocurable de la invención se puede usar como revestimientos, tintas de impresión y artículos moldeados. En particular, la composición fotocurable es utilizable como una composición de revestimiento para capas gruesas de mezclas que contienen grupos ésteres acrílico multifuncionales. Esto es, la composición fotocurable de la invención se caracteriza porque la composición muestra una excelente fotosensibilidad incluso cuando la capa revestida tiene un grosor de hasta 1000 μm.

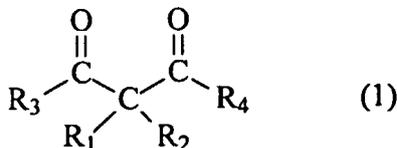
Como revestimientos, la composición se puede aplicar a sustratos adecuados tales como, por ejemplo, papel, polietileno, polipropileno, poliéster, policloruro de vinilideno, aluminio, acero o madera, y se puede curar mediante radiación por UV en presencia de aire o un gas de cobertura.

25 Entre estas aplicaciones, es de particular importancia un revestimiento para madera duradera, revestimiento de botes, o tinta de impresión.

Según esta invención, se puede proporcionar un fotoiniciador que muestra una excelente fotosensibilidad, y es utilizable en revestimientos curables mediante UV de capa gruesa.

REIVINDICACIONES

1. Un fotoiniciador que consiste esencialmente en un compuesto que tiene un peso molecular de 1000 o menos, y que tiene una estructura química representada por la fórmula (1),



en la que R₃ y R₄ representan independientemente un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 8, y

5 R₁ y R₂ representan independientemente

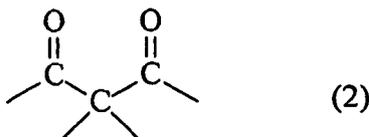
1) un grupo atractor de electrones,

2) un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 8, o

3) un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 8, que tiene un grupo atractor de electrones en la posición β, γ, o δ con respecto a ambos grupos carbonílicos, en la que el grupo alquilo 2) es un grupo metilo o etilo cuando cada uno de los dos sustituyentes es el grupo alquilo 2), y

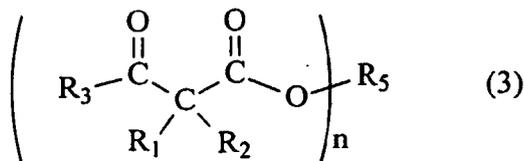
10

el porcentaje másico de un elemento de la estructura química representado por la siguiente fórmula (2),



que se expresa en la fórmula (1), basado en el peso molecular total del compuesto, está en el intervalo de 17% a 54% en masa.

15 2. Un fotoiniciador que consiste esencialmente en un compuesto que tiene un peso molecular de 1000 o menos, y que tiene una estructura química representada por la siguiente fórmula (3),



en la que

R₃ representa un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 8,

20 R₅ representa un grupo de hidrocarburo alifático mono-, di-, tri-, tetra- o pentavalente, o un grupo de hidrocarburo alifático sustituido con un grupo alquilenoxi,

n es un número natural de 1 a 5, y

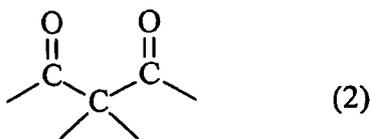
R₁ y R₂ representan independientemente

1) un grupo atractor de electrones,

25 2) un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 8, o

3) un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 8, que tiene un grupo atractor de electrones en la posición β, γ, o δ con respecto a ambos grupos carbonílicos, en la que el grupo alquilo 2) es un grupo metilo o etilo cuando cada uno de los dos sustituyentes es el grupo alquilo 2), y

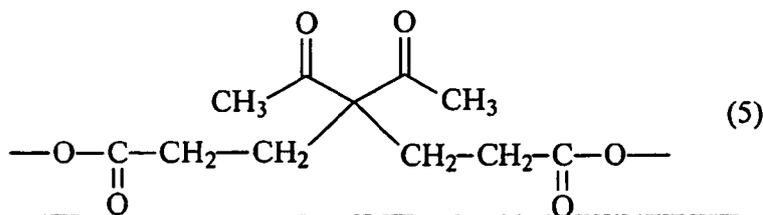
el porcentaje en peso de un elemento de la estructura química representado por la siguiente fórmula (2),



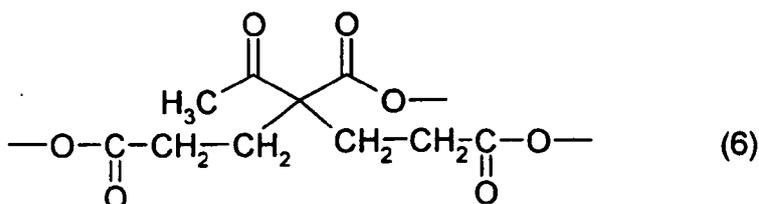
que se expresa en la fórmula (3), basado en el peso molecular total del compuesto, está en el intervalo de 17% a 47% en masa.

3. Un fotoiniciador según la reivindicación 1 ó 2, en el que el R₁ y R₂ son idénticos.

5 4. Un fotoiniciador según la reivindicación 1, en el que el compuesto tiene al menos un elemento de la estructura química representado por la siguiente fórmula (5).

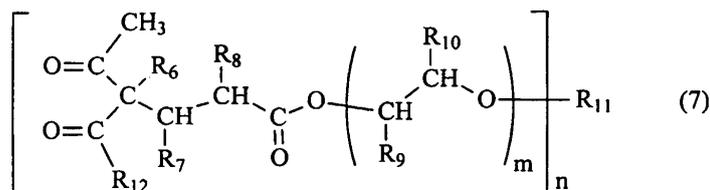


5. Un fotoiniciador según la reivindicación 2, en el que el compuesto tiene al menos un elemento de la estructura química representado por la siguiente fórmula (6).



10

6. Un compuesto que tiene una estructura química representada mediante la siguiente fórmula (7),



en la que

15 R₆ representa un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 8, un grupo alquil C₁₋₄-carbonilo, un grupo ciano, un grupo alquil C₁₋₄-carbonil-metilo, un grupo alquil C₁₋₄-carbonil-etilo, un grupo alcoxi C₁₋₄-carbonil-metilo, un grupo alcoxi C₁₋₄-carbonil-etilo, y un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 8 el cual está sustituido con un grupo carboxilo o con un grupo ciano,

R₇, R₈, R₉, y R₁₀ representan independientemente un átomo de hidrógeno, o un grupo metilo, y al menos uno de R₉ y R₁₀ es un átomo de hidrógeno,

20 R₁₁ representa un grupo de hidrocarburo alifático di-, tri- o tetravalente que tiene un número de carbonos de 2 a 12,

R₁₂ representa un grupo metilo, o un grupo alcoxi que tiene un número de carbonos de 1 a 18,

n es un número natural de 2 a 4, y

m es un número entero de 0 a 15.

25 7. Una composición fotocurable, que comprende

- (i) un fotoiniciador según la reivindicación 1 a 7, y
- (ii) un compuesto etilénicamente insaturado curable por radicales.