



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 584**

51 Int. Cl.:
C08F 2/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08803696 .7**

96 Fecha de presentación : **05.09.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2190887**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.06.2010**

54 Título: **Fotoiniciadores para curado con energía.**

30 Prioridad: **17.09.2007 IT VA07A0073**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.10.2011

73 Titular/es: **Lamberti S.p.A.**
Ufficio Brevetti Via Piave 18
21041 Albizzate, VA, IT

72 Inventor/es: **Romagnano, Stefano;**
Norcini, Gabriele;
Li Bassi, Giuseppe;
Visconti, Marco;
Dietlin, Celine;
Allonas, Xavier y
Fouassier, Jean Pierre

74 Agente: **Martín Santos, Victoria Sofia**

ES 2 365 584 T3

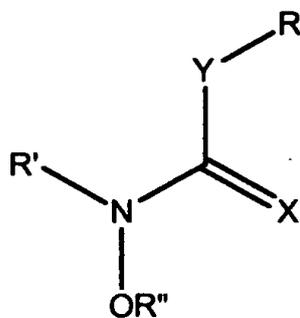
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

FOTOINICIADORES PARA CURADO CON ENERGÍA

- 5 La presente invención se refiere a sistemas fotopolimerizables que contienen compuestos que, mediante descomposición fotoquímica, generan fragmentos capaces de inducir la fotopolimerización de los radicales de oligómeros y/o monómeros que tienen grupos etilénicamente insaturados; los sistemas fotopolimerizables son útiles para el curado UV de revestimientos y formulaciones fotolitográficas.
- 10 Los químicos orgánicos llevan investigando exhaustivamente las reacciones de fotoeliminación y la escisión hemolítica de cetonas desde principios del siglo pasado. No obstante, relativamente pocos compuestos que contienen un grupo carbonilo pero diferentes de las cetonas aromáticas sustituidas en alfa, además de generar fragmentos radicales, pueden iniciar la fotopolimerización de compuestos etilénicamente insaturados y son adecuados como fotoiniciadores en las formulaciones de curado UV de revestimientos. Entre estos compuestos se
- 15 pueden citar, por ejemplo, canforoquinona, metalocenos, ésteres de ácido fenilgloxálico aromáticos y óxidos de acilfosfina, que son fotoiniciadores bien conocidos para resinas curables por radiación.

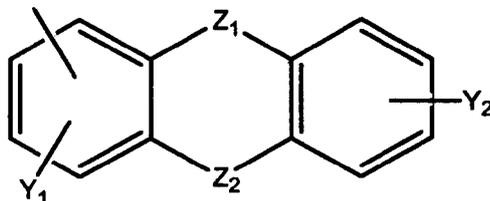
En la medida en que lo conoce el solicitante, el uso de compuestos de fórmula (I)



- 20 como fotoiniciador de los sistemas fotopolimerizables por UV para revestimientos o fotolitografía no se ha divulgado en la técnica anterior.

En la fórmula (I)

- 25 X e Y son, cada uno de forma independiente entre sí, O o S;
 R es fenilo o fenilo sustituido con uno o más de los radicales alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado o cicloalquilo C₅-C₈, haloalquilo C₁-C₄, halógeno, nitro, ciano, fenilo, bencilo, OR₀, NR₁R₂, SR₃, benzoilo, S(=O)-fenilo, S(=O)₂-fenilo y/o -S-fenilo, los sustituyentes OR₀, NR₁R₂, SR₃, formando posiblemente anillos de 5 o 6 miembros, a través de los radicales R₀, R₁, R₂, y/o R₃, o con otros sustituyentes en el anillo fenilo o con uno de los átomos de carbono del anillo
- 30 fenilo, o R es



- en el que Z₁ y Z₂ son, cada uno de forma independiente entre sí enlace sencillo, S, O, S=O, S(=O)₂, C=O, C=S, NR₁, C(=N)R₁, alquileo C₁-C₂ que puede estar insustituido o sustituido con un alquilo C₁-C₁₂, e Y₁ e Y₂ son, cada uno de
- 35 forma independiente entre sí, alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado, haloalquilo C₁-C₄, cicloalquilo, halógeno, fenilo, bencilo, OR₀, NR₁R₂, SR₃, benzoilo, S(=O)-fenilo, S(=O)₂-fenilo y/o -S-fenilo, posiblemente formando los sustituyentes OR₀, NR₁R₂, SR₃ anillos de 5 o 6 miembros a través de los radicales R₀, R₁, R₂ y/o R₃, con sustituyentes adicionales sobre el anillo de fenilo o con uno de los átomos de carbono del anillo aromático, o R es
- 40 alquilo C₁-C₅ o cicloalquilo C₈-C₆ lineal o ramificado, fenilo, OR₀, NR₁R₂, SR₃ y/o S-fenilo; formando posiblemente los

sustituyentes OR_0 , NR_1R_2 , SR_3 anillos de 5 o 6 miembros, a través de los radicales R_0 , R_1 , R_2 y/o R_3 , con sustituyentes adicionales sobre el anillo de naftilo, antracilo o fenantrilo, o con uno de los átomos de carbono del anillo naftilo, antracilo o fenantrilo.

- 5 O R es radical insaturado heterocíclico de 5 o 6 miembros que comprende uno o dos heteroátomos seleccionados de O, S y N, que está insustituido o sustituido con alquilo C_1-C_6 , fenilo, OR_0 , NR_1R_2 , SR_3 y/o S-fenilo, formando posiblemente los sustituyentes OR_0 , NR_1R_2 , SR_3 anillos de 5 o 6 miembros, a través de los radicales R_0 , R_1 , R_2 y/o R_3 , o con otros sustituyentes en el radical heterocíclico insaturado o con uno de los átomos de carbono del radical heterocíclico insaturado.
- 10 R' es un grupo alquilo C_1-C_{12} o cicloalquilo C_5-C_8 lineal o ramificado, insustituido o sustituido con OH, alcoxi C_1-C_4 , SH, NR_1R_2 , fenilo, bencilo, benzoílo, alquilsulfonilo C_1-C_{12} , fenilsulfonilo, (4-metilfenil)sulfonilo y/o alcanóilo C_1-C_6 , o cicloalquilo C_5-C_8 , o R' es alquilo C_2-C_{12} interrumpido por uno o más -O-, estando dicho alquilo C_2-C_{12} interrumpido insustituido o sustituido con OH, alcoxi C_1-C_4 , alquilsulfonilo C_1-C_{12} , fenilsulfonilo, (4-metilfenil)sulfonilo y/o alcanóilo C_1-C_6 , o R' es fenilo, o fenilo que está sustituido con uno o más de los radicales alquilo C_1-C_{12} o cicloalquilo C_5-C_8 ,
- 15 haloalquilo C_1-C_4 , halógeno, fenilo, OR_0 , NR_1R_2 , SR_3 , benzoílo, S(=O)-fenilo, S(=O)₂-fenilo y/o -S-fenilo, formando posiblemente los sustituyentes , OR_0 , NR_1R_2 , SR_3 anillos de 5 o 6 miembros a través de los radicales R_0 , R_1 , R_2 y/o R_3 o con sustituyentes adicionales sobre el anillo fenilo o con uno de los átomos de carbono del anillo fenilo; R" tiene uno de los significados de R', o R" es (C=O)R", y R" tiene uno de los significados de R';
- 20 R_0 es hidrógeno, fenilo, bencilo, alquilo C_1-C_{12} o cicloalquilo C_5-C_8 que están insustituidos o sustituidos con fenilo, bencilo, benzoílo, OH, alcoxi C_1-C_{12} , alquilsulfonilo C_1-C_{12} , fenilsulfonilo, (4-metilfenil)sulfonilo y/o alcanóilo C_2-C_6 , o R_0 es alquilo C_1-C_{12} interrumpido con uno o más -O-, estado dicho alquilo C_1-C_{12} interrumpido insustituido o sustituido con fenilo, OH, alcoxi C_1-C_4 , alquilsulfonilo C_1-C_{12} , fenilsulfonilo, (4-metilfenil)sulfonilo y/o con alcanóilo C_2-C_6 ;
- 25 R_1 y R_2 son, de forma independiente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} que está insustituido o sustituido con OH, alcoxi C_1-C_4 , alquilsulfonilo C_1-C_{12} , fenilsulfonilo, (4-metilfenil)sulfonilo y/o alcanóilo C_1-C_6 , o R_1 y R_2 son alquilo C_2-C_{12} interrumpido con uno o más -O-, estado dicho alquilo C_2-C_{12} interrumpido insustituido o sustituido con OH, alcoxi C_1-C_4 , alquilsulfonilo C_1-C_{12} , fenilsulfonilo, (4-metilfenil)sulfonilo y/o alcanóilo C_1-C_6 , o R_1 y R_2 son fenilo, alcanóilo C_2-C_6 , benzoílo, alquilsulfonilo C_1-C_6 , fenilsulfonilo, (4-metilfenil)sulfonilo, naftilsulfonilo, antracilsulfonilo o fenantrilsulfonilo, o R_1 y R_2 junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo de 5, 6 o 7 miembros que pueden
- 30 estar interrumpidos con -O-, -S- o con - NR_0 -; R_3 es alquilo C_1-C_{12} que está insustituido o sustituido con OH y/o alcoxi C_1-C_4 o R_3 es alquilo C_2-C_{12} interrumpido con uno o más -O-, en el que dicho alquilo C_2-C_{12} interrumpido está insustituido o sustituido con OH y/o alcoxi C_1-C_4 .

35 El documento EP 1 617 288 da cuenta del uso de compuestos de N-oxiamida, junto con un fotoiniciador en composiciones fotosensibles para placas de impresión litográfica; se dice que los compuestos de N-oxiamida potencian la fotosensibilidad del sistema, la interacción con el fotoiniciador, la sensibilidad y la estabilidad durante el envejecimiento.

40 No obstante, el documento EP 1 617 288 no enseña el uso de compuestos de N-oxiamida como los únicos fotoiniciadores en la composición fotosensible.

45 En la actualidad se ha descubierto que los compuestos de fórmula (I) actúan como fotoiniciadores por sí mismos, es decir, generan mediante descomposición fotoquímica fragmentos que son capaces de inducir la polimerización de monómeros y oligómeros etilénicamente insaturados fotopolimerizables radicalmente y que los índices de polimerización los convierten en adecuados para usar en revestimientos y fotolitografía.

50 Los sistemas fotopolimerizables que comprenden oligómeros y/o monómeros radicalmente fotopolimerizables que tienen grupos etilénicamente insaturados y, como fotoiniciador, al menos un compuesto de fórmula I son un objeto fundamental de la presente invención y son particularmente útiles para la preparación de revestimientos, tintas y sistemas litográficos transparentes.

55 Los compuestos preferidos de fórmula I son aquéllos en los que R es naftilo, estando el radical naftilo insustituido o sustituido con uno o más alquilo C_1-C_6 , fenilo o cicloalquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, fenilo, OR_0 , NR_1R_2 , SR_3 y/o S-fenilo, formando posiblemente OR_0 , NR_1R_2 , SR_3 anillos de 5 o 6 miembros, a través de los radicales R_0 , R_1 , R_2 y/o R_3 , con otros sustituyentes en el radical naftilo o con uno de los átomos de carbono del anillo de naftilo,

60 o R es fenilo o fenilo sustituido con uno o más radicales alquilo C_1-C_{12} o cicloalquilo C_5-C_8 lineal o ramificado, haloalquilo C_1-C_4 , halógeno, nitro, ciano, fenilo, bencilo, OR_0 , NR_1R_2 , SR_3 , benzoílo, S(=O)-fenilo, S(=O)₂-fenilo y/o -S-fenilo, los sustituyentes OR_0 , NR_1R_2 , SR_3 , formando posiblemente anillos de 5 o 6 miembros, a través de los radicales R_0 , R_1, R_2 , y/o R_3 , o con otros sustituyentes sobre el anillo fenilo o con uno de los átomos de carbono del anillo fenilo;

65 R' es un grupo alquilo C_1-C_6 o cicloalquilo C_5-C_8 lineal o ramificado, y R" es (C=O)R", y R" tiene uno de los significados indicados anteriormente. Más preferentemente, los compuestos de fórmula (I) son aquéllos en los que R es fenilo o naftilo y R' es metilo. Estos compuestos en los que X e Y son S y R" es (C=O)R" con R" isopropilo o ciclohexilo son un objeto adicional

de la presente invención y son particularmente preferidos para la realización de la presente invención porque imparten índices de polimerización elevados y conversiones en el sistema fotopolimerizable en el que se usan como los únicos fotoiniciadores. También se ha descubierto que los compuestos de fórmula I en los que R tiene uno cualquiera de los significados detallados anteriormente pero es diferente de (i) son especialmente adecuados como fotoiniciadores para la fotopolimerización de radicales en combinación con sensibilizadores.

En el presente texto, con el término sensibilizador se quiere decir una molécula que, mediante absorción de radiación UV, no genera por sí mismo radicales activos pero colabora con el fotoiniciador a la hora de generar especies de radicales activos.

Por tanto, otro objeto de la invención es un sistema fotopolimerizable que comprende oligómeros y/o monómeros radicalmente fotopolimerizables que tienen grupos etilénicamente insaturados, un sensibilizador y, como fotoiniciador, al menos un compuesto de fórmula I, en el que R tiene uno cualquiera de los significados detallados con anterioridad pero es diferente de (i).

Los sensibilizadores útiles son tioxantona y sus derivados.

Ejemplos específicos de sensibilizadores adecuados en las composiciones de acuerdo con la invención son: tioxantona, 2-isopropiltioxantona, mezcla de 2- y 4-isopropiltioxantona, 2-clorotioxantona, 2,4-dimetiltioxantona, 1-cloro-4-propoxitioxantona, 2-dodeciltioxantona, 2,4-dietiltioxantona, 1-metoxicarboniltioxantona, 2-etoxicarboniltioxantona, 3- (2-metoxietoxicarbonil)-tioxantona, 4-butoxicarboniltioxantona, 3 butoxicarbonil-7-metiltioxantona, 1-ciano-3-clorotioxantona, 1-etoxicarbonil-3-clorotioxantona, 1-etoxicarbonil-3-etoxitioxantona, 1-etoxicarbonil-3-amino-tioxantona, 1-etoxicarbonil-3-fenilsulfuriltioxantona, 3,4-di-[2-(2-metoxietoxicarbonil)]-tioxantona, 1-etoxicarbonil-3-(1-metil-1-morfolinoetil)-tioxantona, 2-metil-6-dimetoximetiltioxantona, y mezclas de los mismos.

Los sensibilizadores más preferidos son tioxantona, 2-isopropiltioxantona, mezclas de 3- y 4-isopropiltioxantona, 2-clorotioxantona, 2,4-dimetiltioxantona y 1-cloro-4-propoxitioxantona.

Los compuestos de fórmula I de la presente invención se pueden preparar mediante procedimientos convencionales que son bien conocidos para el experto en la técnica.

En particular, es posible hacer reaccionar el cloruro de acilo o cloruro de tioacilo de fórmula $RY(C=X)Cl$ con la correspondiente hidroxilamina de fórmula $HN(R')OH$ en un disolvente adecuado, tal como cloruro de metileno, en presencia de una base, tal como piridina o trietilamina; generalmente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura entre $-10\text{ }^{\circ}C$ y $45\text{ }^{\circ}C$, y, preferentemente, a temperatura ambiente, durante un periodo de tiempo variable que depende de la reactividad de los reactantes. Normalmente, la reacción se completa en 0,5-5 horas. En una segunda etapa es posible hacer reaccionar el derivado de hidroxilamina con un cloruro de acilo para obtener los compuestos de fórmula I.

Es un objeto adicional de la presente invención un procedimiento para la realización de revestimientos para superficies metálicas, de madera, de papel o de plástico, que comprende la aplicación del sistema fotopolimerizable que comprende oligómeros y/o monómeros reactivos que tienen grupos etilénicamente insaturados y al menos un compuesto de fórmula I, para obtener, tras fotopolimerización, un revestimiento de 0,1 a 100 micrómetros de espesor. La fotopolimerización se lleva a cabo con una fuente de luz que tiene bandas de emisión en la región del UV visible hasta 450 nm.

Todavía un objeto adicional de la invención es un procedimiento para la realización de imágenes fotolitográficas, preferentemente sobre superficies metálicas, que comprende aplicar el sistema fotopolimerizable que comprende oligómeros y/o monómeros reactivos que tienen grupos etilénicamente insaturados, un polímero no reactivo (por ejemplo, un poliacrilato) y al menos un compuesto de fórmula I.

La formulación se fotopolimeriza a través de una película negativa con una fuente de luz que tiene bandas de emisión en la región UV visible hasta 450 nm para obtener tras el desarrollo adecuado, una imagen que tiene un espesor de 0,1 a 3 micrómetros.

Como alternativa, la formulación se puede polimerizar usando un rayo de láser que tiene la longitud de onda (por ejemplo, 405 nm) y la intensidad adecuadas, para obtener, tras el desarrollo adecuado, una imagen que tiene un espesor de 0,1 a 3 micrómetros.

Con el término "fotopolimerización" se pretende, en un amplio sentido, incluir, por ejemplo, la polimerización o reticulación de materiales polimérico, tales como, por ejemplo, pre-polímeros, la homopolimerización y la copolimerización de monómeros sencillos y la combinación de este tipo de reacciones.

Monómeros útiles en el sistema descrito incluyen, por ejemplo: acrilonitrilo, acrilamida y sus derivados, éteres de vinilo, N-vinilpirrolidona, éteres de alilo mono y polifuncionales, tales como, por ejemplo, dialiléter de

trimetilolpropano, estirenos y alfa-metilestirenos, ésteres de ácido acrílico y metacrílico con alcoholes alifáticos, con glicoles o con compuestos polihidroxilados, como, por ejemplo, pentaeritritol, trimetilolpropano o aminoalcoholes, ésteres de alcohol vinílico con ácidos alifáticos o acrílicos, derivados de ácido fumárico o maleico.

- 5 Los oligómeros que son útiles para la presente invención incluyen, por ejemplo, poliésteres, poliacrilatos, poliuretanos, resinas epoxídicas, poliéteres con funcionalidades acrílica, maleica o fumárica.

Los compuestos de fórmula I de la presente invención actúan como fotoiniciadores y se pueden usar como los únicos fotoiniciadores en el sistema fotopolimerizable de la invención.

- 10 Además de los compuestos de fórmula I, se pueden incluir muchos otros componentes en los sistemas fotopolimerizables de la invención, por ejemplo estabilizantes térmicos, estabilizantes de fotooxidación tales como aminas estéricamente obstaculizadas, antioxidantes, inhibidores de oxígeno, generadores de radicales térmicos tales como peróxidos orgánicos e inorgánicos, perésteres, hidroperóxidos, benzopinacoles, derivados azo, tales como diisobutironitrilo azo, compuestos metálicos tales como sales de cobalto (II), manganeso, antiespumantes, cargas, agentes de dispersión, pigmentos, colorantes y/o agentes matizantes, otros aditivos de uso general sólidos dispersos, fibras de vidrio y de carbono, agentes tixotrópicos.

- 20 De forma ventajosa, los compuestos de fórmula (I) actúan como fotoiniciadores en la composición fotocurable incluso en ausencia de un donante de hidrógeno (tales como tioles y alcoholes).

- 25 Polímeros no fotopolimerizables químicamente inertes, como, por ejemplo, nitrocelulosa, ésteres poliacrílicos, poliolefinas etc., o polímeros que son reticulables con otros sistemas, como, por ejemplo, con peróxidos y oxígeno atmosférico o catálisis ácida o activación térmica, como, por ejemplo, poliisocianatos, urea, melamina o resinas epoxídicas, son componentes adicionales que se pueden incluir en los sistemas fotopolimerizables.

- 30 Los compuestos de fórmula I generalmente se usan en el sistema fotopolimerizable en una cantidad de 0,01 a 20% en peso, preferentemente de 1 a 6% en peso, del peso total del sistema fotopolimerizable y son compatibles con el sistema, impartándole una reactividad fotoquímica alta y estabilidad térmica.

- Los compuestos de fórmula I actúan como fotoiniciadores tanto en sistemas fotopolimerizables transparentes y pigmentados.

- 35 Ejemplos de fuentes de luz útiles para la fotopolimerización de los sistemas fotopolimerizables preparados de acuerdo con la invención son lámparas de vapor de mercurio, o superactínicas o de yoduro de hierro metal-halógeno o de excímero, con bandas de emisión en la región de la luz IV visible y, particularmente, entre 180 y 450 nm, o luces láser que tienen potencia y longitud de onda (por ejemplo, 405 nm) adecuadas.

- 40 Ejemplos de la preparación de fotoiniciadores de fórmula I y de sistemas fotopolimerizables que los contienen se comunican en el presente documento, así como pruebas de aplicación de fotopolimerización, que no limitan sino ilustran la invención.

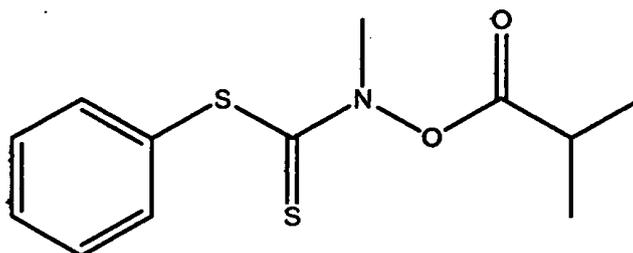
Ejemplo 1

- 45 A una suspensión bien agitada de 237 mg (2,78 mmol) de clorhidrato de N-metilhidroxilamina al 98% en 20 ml de diclorometano se añadieron 0,756 ml (5,43 mmol); tras 10 minutos, se añadió una solución de fenilcloroditioformiato al 95% (526 mg, 2,65 mmol) en 5 ml de diclorometano. Tras 60 minutos, a 0 °C, la reacción se ha completado. La capa orgánica se lavó dos veces con agua, se secó sobre Na₂SO₄ y se retiró el disolvente. Se obtiene un residuo oleoso que cristaliza de forma espontánea.

- 50 Se obtuvieron 530 mg del producto (Producto intermedio 1). Rendimiento cuantitativo.

RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 10,4 (s, 1H); 7,5 (m, 5H); 3,7 (s, 3H).

Síntesis de:

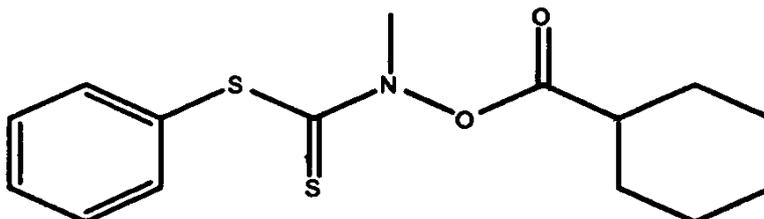


Una solución de 0,291 ml (2,76 mmol) de cloruro de isobutirilo en 5 ml de diclorometano se añadió, en agitación, a 0-5 °C a una solución de 500 mg (2,51 mmol) del producto intermedio 1 y 0,384 ml de trietilamina (2,76 mmol) en 20 ml de diclorometano. Tras 1 hora, la solución se lavó dos veces con una solución acuosa diluida de bicarbonato sódico, con agua, y después se secó sobre sulfato sódico y el disolvente se retiró al vacío.

5 Se obtuvieron 670 mg de un aceite amarillo (rendimiento 99%, 2,49 mmol) RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 7,5 (m, 5H); 3,6 (s, 3H); 2,7 (m, 1H); 1,8 (d, 6H)

Ejemplo 2.

10 Síntesis de



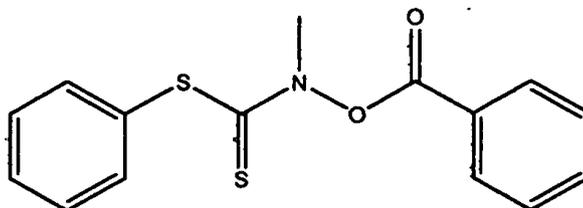
15 Una solución de 0,295 ml (2,21 mmol) de cloruro de ciclohexilcarbonilo en 5 ml de diclorometano se añadió, en agitación, a 0-5 °C a una solución de 400 mg (2,00 mmol) del producto intermedio 1 (véase el ejemplo 1) y 0,308 ml de trietilamina (2,21 mmol) en 20 ml de diclorometano. Tras 1 hora, la solución se lavó dos veces con una solución acuosa diluida de bicarbonato sódico, con agua, y se secó sobre sulfato sódico y el disolvente se retiró al vacío.

20 Se obtuvieron 620 mg de un aceite amarillo.

RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 7.4 (m, 5H); 3.75 (s, 3H); 2,5 (m, 1H); 2,2-1.1 (m, 10H)

Ejemplo 3

25 Síntesis de:



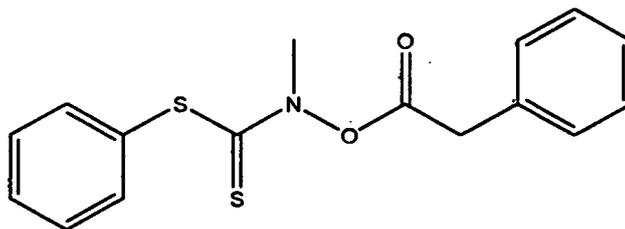
30 Se añadió una solución de 0,256 ml (2,21 mmol) de cloruro de benzoilo en 5 ml de diclorometano en agitación, a 0-5 °C a una solución de 400 mg (2,00 mmol) del producto intermedio 1 (véase el ejemplo 1) y 0,308 ml de trietilamina (2,21 mmol) en 20 ml de diclorometano. Tras 1 hora, la solución se lavó dos veces con una solución acuosa diluida de bicarbonato sódico, con agua, y se secó sobre sulfato sódico y el disolvente se retiró al vacío.

35 Se obtuvieron 610 mg de un aceite amarillo.

RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 8,2 (m, 2H); 7,8-7,3 (m, 8H); 3,9 (s, 3H)

Ejemplo 4

40 Síntesis de



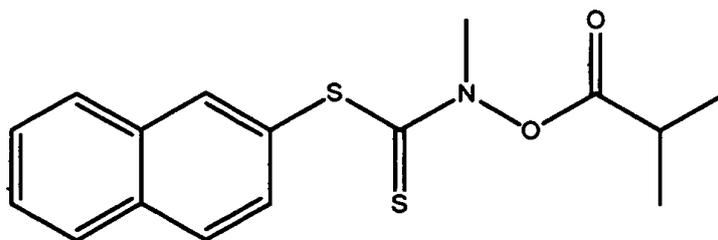
Una solución de 0,219 ml (1,655 mmol) de cloruro de fenilacetilo en 5 ml de diclorometano se añadió, en agitación, a 0-5 °C a una solución de 300 mg (1,505 mmol) del producto intermedio 1 (véase el ejemplo 1) y 0,230 ml de trietilamina (1,655 mmol) en 15 ml de diclorometano. Tras 1 hora, la solución se lavó dos veces con una solución acuosa diluida de bicarbonato sódico, con agua, y se secó sobre sulfato sódico y el disolvente se retiró al vacío.

Se obtuvieron 460 mg de un aceite amarillo (rendimiento del 96%).

RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ ppm): 7,4 (m, 10H); 3,9 (s, 2H); 3,755 (s, 3H)

Ejemplo 5

Síntesis de:



a) En 15 minutos, a una solución de 2 g (12,48 mmol) de 2-naftalentiol y 1,48 g de tiosfogeno al 97 % (12,48 mmol) se añadieron 4,99 g (12,48 mmol) de NaOH al 10% en agitación mantenida a 15-20 °C. Tras 1 hora, se añadieron 25,6 ml de diclorometano y 12,8 ml de agua, se separó la fase orgánica y se lavó con agua, se secó sobre sulfato sódico y el disolvente se retiró al vacío. Se obtuvo un producto oleoso que, cuando se trató con éter de petróleo, cristalizó. Se obtuvieron 2,32 g de un sólido amarillo (Producto intermedio 2). Rendimiento del 77 %.

b) A una suspensión de 852,7 mg (10,21 mmol) de clorhidrato de N-metilhidroxilamina en diclorometano se añadieron 2,84 ml (20,37 mmol) de trietilamina a 0°C; tras 10 minutos, se añadió una solución de 2,32 g (9,72 mmol) del producto intermedio 2 en 20 ml de diclorometano. Tras 1 hora, la solución se lavó con agua, se secó sobre sulfato sódico y el disolvente se retiró al vacío. El producto bruto se purificó mediante cromatografía ultrarrápida (eluyente: diclorometano)

Se obtuvieron 1,7 g de un sólido blancuzco (Producto intermedio 3). Rendimiento 70%.

RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ ppm): 8,07 (s, 1H), 7,88 (m, 3H), 7,55 (m, 3H); 3,78 (s, 3H)

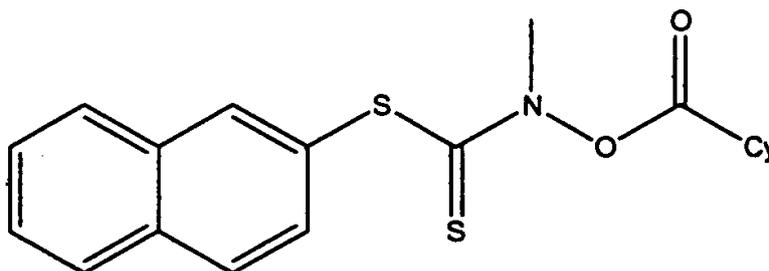
c) Una solución de 0,186 ml (1,76 mmol) de cloruro de isobutirilo en 5 ml de diclorometano se añadió, gota a gota, a 0-5 °C, a una solución de 400 mg (1,6 mmol) del producto intermedio 3 y 0,245 ml de trietilamina (1,76 mmol) en 20 ml de diclorometano. Tras 15 minutos, la solución se lavó dos veces con una solución al 5% de bicarbonato sódico, se secó sobre sulfato sódico y el disolvente se retiró al vacío. Se obtiene un residuo oleoso que cristaliza de forma espontánea. El sólido se trató con éter de petróleo, se filtró y se secó.

Se obtuvieron 420 mg de un sólido amarillo (rendimiento del 82 %).

RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ ppm): 8,00 (s, 1H); 7,85 (s, 3H); 7,52 (m, 3H); 3,7 (s, 3H); 2,85 (m, 1H); 1,4 (d, 6H).

Ejemplo 6

Síntesis de:



Una solución de 0,235 ml (1,76 mmol) de cloruro de ciclohexilcarbonilo en 5 ml de diclorometano se añadió, gota a gota, a 0-5 °C, a una solución de 400 mg (1,6 mmol) del producto intermedio 3 (véase el ejemplo 5) y 0,245 ml de trietilamina (1,76 mmol) en 20 ml de diclorometano. Tras 15 minutos, la solución se lavó dos veces con una solución al 5% de bicarbonato sódico, se secó sobre sulfato sódico y el disolvente se retiró al vacío.

Se obtuvo un residuo oleoso que cristaliza de forma espontánea.

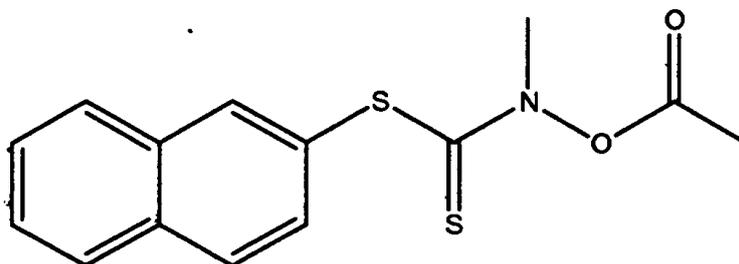
El sólido se trató con éter de petróleo, se filtró y se secó.

Se obtuvieron 470 mg de un sólido amarillo (rendimiento del 82 %).

RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ ppm): 8,00 (s, 1H); 7,85 (s, 3H); 7,82 (m, 3H); 3,80 (s, 3H); 2,60 (m, 1H); 2,2-1,1 (m, 10H).

Ejemplo 7

Síntesis de



Una solución de 0,125 ml (1,76 mmol) de cloruro de acetilo en 5 ml de diclorometano se añadió, gota a gota, a 0-5 °C, a una solución de 400 mg (1,6 mmol) del producto intermedio 3 (véase el ejemplo 5) y 0,245 ml de trietilamina (1,76 mmol) en 20 ml de diclorometano. Tras 15 minutos, la solución se lavó dos veces con una solución al 5 % de bicarbonato sódico, se secó sobre sulfato sódico y el disolvente se retiró al vacío. Se obtuvo un residuo oleoso que cristaliza de forma espontánea.

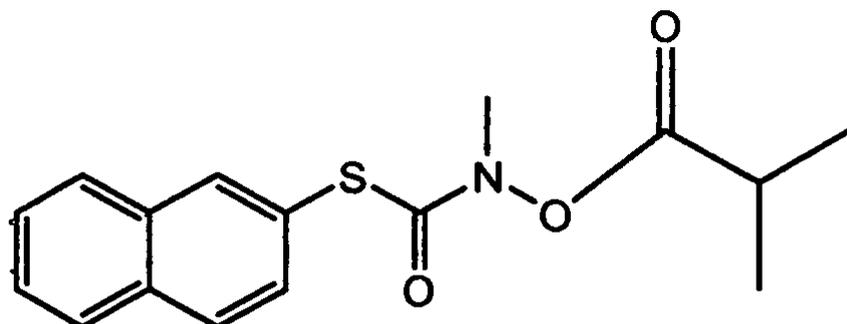
El sólido se trató con éter de petróleo, se filtró y se secó.

Se obtuvieron 440 mg de un sólido blancuzco (rendimiento del 94 %).

RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ ppm): 8,00 (s, 1H), 7,86 (m, 3H), 7,50 (m, 3H); 3,80 (s, 3H); 2,45 (s, 3H)

Ejemplo 8

Síntesis de:



5 a) 1,39 g (13,73 mmol) de trietilamina y, a 0 °C, una solución de 1,3 g (4,37 mmol) de trifosgeno en 5 ml de diclorometano se añadieron a una solución de 2 g (12,48 mmol) de 2-tionaftol en 15 ml de diclorometano. Al final de la adición, la reacción se mantuvo durante dos horas a temperatura ambiente, se filtró y el disolvente se retiró al vacío. El producto se usó como tal en la etapa siguiente.

10 b) A una suspensión de 1,094 g (13,1 mmol) de clorhidrato de N-metilhidroxilamina en 100 ml de diclorometano se añadieron 3,65 ml (26,21 mmol) de trietilamina a 0 °C; una vez completada la disolución se añadieron 2,78 g (12,48 mmol) del producto obtenido en la etapa a). Tras la adición, la reacción se mantuvo durante 3 horas a temperatura ambiente. La fase orgánica se lavó con agua, se secó sobre sulfato sódico y el disolvente se retiró al vacío. El producto bruto se purificó mediante cromatografía ultrarrápida (eluyente: diclorometano/AcOEt 95/5). Se obtuvo un aceite que cristalizó de forma espontánea, dando 420 mg de un sólido blancuzco. Rendimiento 14 %.

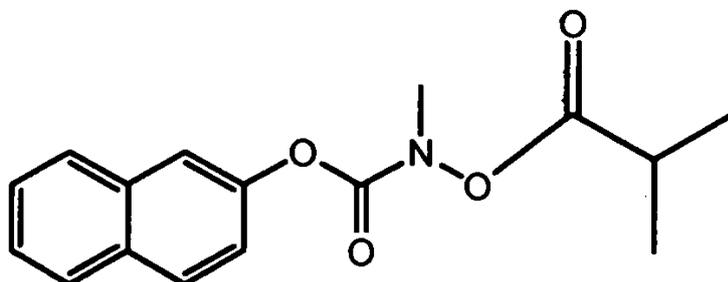
15 RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 8,02 (s, 1H), 7,85 (m, 3H), 7,51 (m, 3H); 6,71 (s a, 1H); 3,30 (s, 3H)

20 c) A una solución de 410 mg (1,76 mmol) del producto obtenido en la etapa anterior en diclorometano se añadieron 0,27 ml (1,94 mmol) de trietilamina; la temperatura se disminuyó a 0-5 °C y se añadió una solución de 0,205 (1,95 mmol) de cloruro de isobutirilo en 5 ml de diclorometano. Después de 15 minutos, la fase orgánica se lavó con agua, se secó sobre sulfato sódico, se filtró y el disolvente se retiró al vacío. El residuo oleoso cristalizó tras tratamiento con éter de petróleo. El sólido se filtró y se secó al vacío a temperatura ambiente. Se obtuvieron 400 mg de un sólido blancuzco (rendimiento del 75 %).

RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 8,01 (s, 1H); 7,85 (s, 3H); 7,52 (m, 3H); 3,38 (s, 3H); 2,80 (m, 1H); 1,35 (d, 6H).

25 Ejemplo 11

Síntesis de



30 a) 2,12 g (15,26 mmol) de trietilamina y, a 0 °C, una solución de 1,44 g (4,85 mmol) de trifosgeno en 5 ml de diclorometano se añadieron a una solución de 2 g (13,87 mmol) de 2-tionaftol en 15 ml de diclorometano. Al final de la adición, la reacción se mantuvo durante dos horas a temperatura ambiente y se filtró. La solución se usó como tal en la etapa siguiente.

35 b) A una suspensión de 1,21 g (14,49 mmol) de clorhidrato de N-metilhidroxilamina en 100 ml de diclorometano se añadieron 4,03 ml (28,98 mmol) de trietilamina en agitación a 0 °C; una vez completada la disolución se añadieron 2,86 g del producto obtenido en la etapa a) (13,8 mmol calculados). Después de 3 horas a temperatura ambiente, la fase orgánica se lavó con agua, se secó sobre sulfato sódico y el disolvente se retiró al vacío. El producto bruto se purificó mediante cromatografía ultrarrápida (eluyente: diclorometano/AcOEt 95/5). Se obtuvieron 470 mg de un sólido rojizo. Rendimiento 15,6 %.

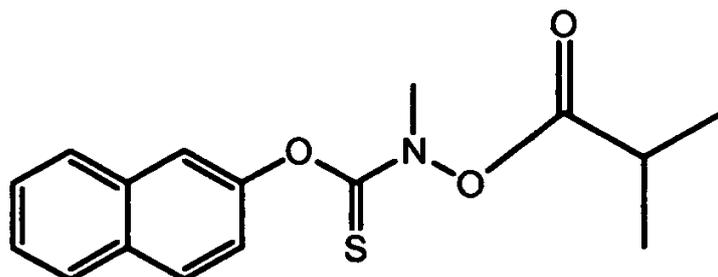
c) A una solución de 460 mg (2,12 mmol) del producto obtenido en la etapa anterior en 20 ml de diclorometano se añadieron 0,324 ml (2,33 mmol) de trietilamina; la temperatura se disminuyó a 5 °C y se añadió una solución de 0,246 ml (2,33 mmol) de cloruro de isobutirilo en 5 ml de diclorometano. Después de 15 minutos, la fase orgánica se lavó con agua, se secó sobre sulfato sódico, se filtró y el disolvente se retiró al vacío.

Se obtuvieron 490 mg de un sólido (rendimiento del 80 %).

RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ ppm): 8,01 (s, 1H); 7,85 (s, 3H); 7,52 (m, 3H); 3,38 (s, 3H); 2,80 (m, 1H); 1,35 (d, 6H).

10 Ejemplo 12

Síntesis de:



a) A una solución de 2 g (13,87 mmol de 2-naftol en 25 ml de diclorometano se añadieron 1,81 g (15,26 mmol) de tiofosgeno. La temperatura se llevó hasta 15 °C y, gota a gota, se añadieron 6,1 g de NaOH al 10 %. Tras 45 minutos se añadieron 15 ml de diclorometano y 14 ml de agua. La fase orgánica se separó y se lavó dos veces con agua, se secó sobre sulfato sódico y se filtró. La solución se usó como tal en la etapa siguiente.

b) A una suspensión de 1,216 g (14,56 mmol) de clorhidrato de N-metilhidroxilamina en 100 ml de diclorometano se añadieron 4,05 ml (29,13 mmol) de trietilamina a 0 °C; se añadió la solución obtenida en la etapa a). La reacción se mantuvo durante 2 horas a temperatura ambiente. La fase orgánica se lavó dos veces con agua, se secó sobre sulfato sódico y el disolvente se retiró al vacío. Se obtuvieron 3 g de sólido y se purificaron mediante cromatografía ultrarrápida. Se obtuvieron 2,24 g de un sólido amarillo. Rendimiento 69 %.

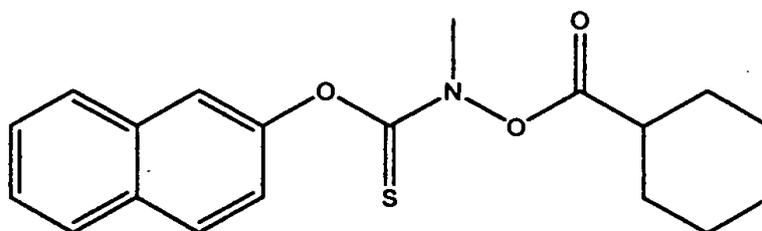
RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ ppm): 7,85 (m, 3H), 7,50 (m, 3H), 7,30 (m, 1H); 3,70 (s, 3H)

c) A una solución de 2,22 g del producto obtenido en la etapa anterior en 50 ml de diclorometano se añadieron 1,46 ml (10,47 mmol) de trietilamina; la temperatura se disminuyó a 5 °C y se añadió una solución de 1,1 ml (10,47 mmol) de cloruro de isobutirilo. Después de 15 minutos, la fase orgánica se lavó dos veces con agua, se secó sobre sulfato sódico, se filtró y el disolvente se retiró al vacío. El residuo oleoso cristalizó tras tratamiento con éter de petróleo. Se obtuvieron 1,53 g de un sólido amarillento (rendimiento del 53 %).

RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ ppm): 7,80 (m, 3H); 7,48 (m, 3H); 7,20 (m, 1H); 3,75 (s, 3H); 2,78 (m, 1H); 1,28 (d, 6H).

35 Ejemplo 13

Síntesis de:



a) 2,91 g (38,15 mmol) de tiofosgeno y, a 15 °C, gota a gota, una solución de 13,77 ml de NaOH al 10 % se añadieron a una solución de 5 g (34,68 mmol) de 2-tionaftol en 100 ml de diclorometano. Tras 45 minutos, el producto se lavó con agua, la fase orgánica se separó y se lavó dos veces con agua, se secó sobre sulfato sódico y se filtró.

La solución se usó como tal en la etapa siguiente.

b) A una suspensión de 3,04 g (36,41 mmol) de clorhidrato de N-metilhidroxilamina en 100 ml de

diclorometano se añadieron 9,7 ml (69,36 mmol) de trietilamina a 0 °C; se añadió la solución obtenida en la etapa a). Tras la adición, la reacción se mantuvo durante 2 horas a temperatura ambiente. La fase orgánica se lavó dos veces con agua, se secó sobre sulfato sódico, se filtró y el disolvente se retiró al vacío.

Se obtuvieron 2,8 g de un sólido amarillento. Rendimiento 69 %.

RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ ppm): 7,85 (m, 3H); 7,50 (m, 3H); 7,30 (m, 1H); 3,70 (s, 3H)

c) A una solución de 1,4 g (6,08 mmol) del producto obtenido en la etapa anterior disuelto en 25 ml de diclorometano se añadieron 0,92 ml de trietilamina; la temperatura se disminuyó a 0 °C y se añadió, gota a gota, una solución de 0,894 ml de cloruro de ciclohexilcarbonilo en 10 ml de diclorometano. Después de 15 minutos, la fase orgánica se lavó dos veces con bicarbonato sódico, se secó sobre sulfato sódico, se filtró y el disolvente se retiró al vacío. Se obtuvieron 1,5 g de un aceite amarillo.

RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ ppm): 7,82 (m, 3H); 7,48 (m, 3H); 7,20 (m, 1H); 3,75 (s, 3H); 2,55 (m, 1H); 2,1-1,2 (m, 10H).

Ejemplos de aplicación.

Experimentos de fotopolimerización

Evaluación de la reactividad mediante FT-IR en tiempo real

Los sistemas fotopolimerizables se prepararon disolviendo un 1 % en peso del fotoiniciador en Ebecryl 605 (epoxiacrilato + TPGDA) y, posiblemente (véase la Tabla 1), 1 % de isopropiltioxantona (ITX) como sensibilizador.

Dada la viscosidad del monómero, las formulaciones se calentaron entre 40 y 50 °C durante de 15 minutos a 3 horas con el fin de completar la disolución. Después de medio día a temperatura ambiente (para eliminar las burbujas de aire atrapadas en las formulaciones), se almacenaron en el congelador.

Los experimentos de fotopolimerización se llevaron a cabo en laminado de acuerdo con el procedimiento siguiente: Una pequeña cantidad de la formulación se colocó entre dos películas de polipropileno para evitar el efecto del oxígeno sobre la polimerización y se aplicó presión con el fin de alcanzar una absorción de infrarrojo entre 1,2 y 1,6 a 1635 cm^{-1} .

A continuación, la película se colocó entre dos ventanas de BaF_2 en FTIR (espectrometría de infrarrojos por transformada de Fourier) a tiempo real (Nexus 870, Nicolet) y se registraron los espectros de forma continua. La película se irradió con una lámpara de Hg-Xe de Hamamatsu (10 % de la totalidad de la intensidad sin filtros con el fin de seleccionar la longitud de onda de la irradiación) durante 5 minutos. Se introdujo un retraso de 2-3 segundos después del inicio del registro de los espectros de infrarrojos.

Las curvas cinéticas se calcularon integrando la banda de IR característica de un doble enlace del acrilato en el monómero entre 1625 y 1655 cm^{-1} .

En la Tabla 1 "Ip" es el índice de polimerización y "Conv" la cantidad de dobles enlaces que han reaccionado y convertido en polímero.

Ip se indica como el índice relativo de polimerización usando 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA) como referencia. Ip (DMPA) se toma como 100 en las columnas 3 y 4, y 75 en las columnas 1 y 2.

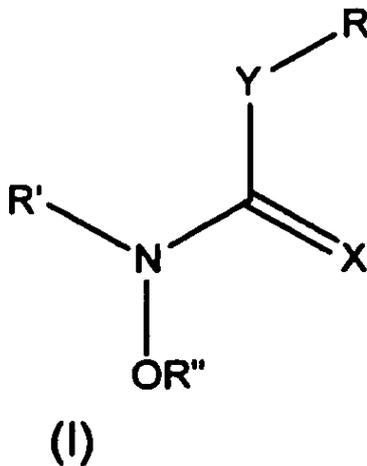
Tabla 1- Índice de polimerización y conversión

Es.	Col. 1 laminado		Col. 2 al aire		Col 3 laminado en 1 % de ITX		Col 4 al aire en 1 % de ITX	
	Ip	% Conv	Ip	% Conv	Ip	% Conv	Ip	% Conv
3	1,73	54			6	87		
5	51	67			100	73	97	69
6	37	84	26	66	59	85	52	81
7	7,4	59						
8	6	65			17	72	18	74
9	14	63	14	48	70	76	32	76
10	5	49			16	73		
11	1	27			8	72		
12	35	65	33	43	109	75	99	68

REIVINDICACIONES

1. Sistemas fotopolimerizables que comprenden oligómeros y/o monómeros radicalmente fotopolimerizables que tienen grupos etilénicamente insaturados y, como fotoiniciador, al menos un compuesto de fórmula (I)

5

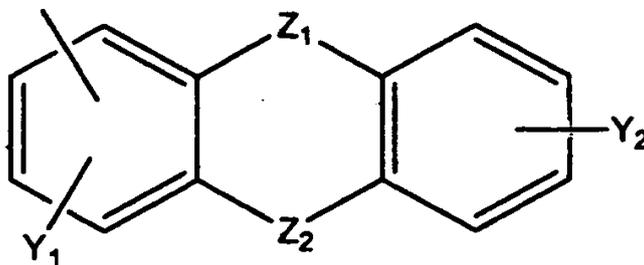


en la que

X e Y son, cada uno de forma independiente, O o S;

10 R es fenilo o fenilo sustituido con uno o más radicales alquilo C₁-C₁₂ o cicloalquilo C₅-C₈ lineal o ramificado, haloalquilo C₁-C₄, halógeno, nitro, ciano, fenilo, bencilo, OR₀, NR₁R₂, SR₃, benzoílo, S(=O)-fenilo, S(=O)₂-fenilo y/o -S-fenilo, los sustituyentes OR₀, NR₁R₂, SR₃, formando posiblemente anillos de 5 o 6 miembros, a través de los radicales R₀, R₁, R₂, y/o R₃, o con otros sustituyentes en el anillo fenilo o con uno de los átomos de carbono del anillo fenilo, o R es

15



(i)

en la que Z₁ y Z₂ son, cada uno de forma independiente entre sí, enlace sencillo, S, O, S=O, S(=O)₂, C=O, C=S, NR₁, C(=N)R₁, alquileo C₁-C₂ que puede estar insustituido o sustituido con un alquilo C₁-C₁₂, e Y₁ e Y₂ son, cada uno de forma independiente entre sí, alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado, haloalquilo C₁-C₄, cicloalquilo, halógeno, fenilo, bencilo, OR₀, NR₁R₂, SR₃, benzoílo, S(=O)-fenilo, S(=O)₂-fenilo y/o -S-fenilo, posiblemente formando los sustituyentes OR₀, NR₁R₂, SR₃ anillos de 5 o 6 miembros a través de los radicales R₀, R₁, R₂ y/o R₃, con sustituyentes adicionales sobre el anillo de fenilo aromático o con uno de los átomos de carbono del anillo aromático, o R es naftilo, antracilo, fenantrilo, siendo los radicales naftilo, antracilo y fenantrilo insustituidos o sustituidos con uno o más alquilo C₁-C₆ o cicloalquilo C₅-C₈ lineal o ramificado, fenilo, OR₀, NR₁R₂, SR₃ y/o S-fenilo; posiblemente formando los sustituyentes OR₀, NR₁R₂, SR₃ anillos de 5 o 6 miembros, a través de los radicales R₀, R₁, R₂ y/o R₃, con sustituyentes adicionales sobre el anillo de naftilo, antracilo o fenantrilo, o con uno de los átomos de carbono del anillo naftilo, antracilo o fenantrilo,

20

25

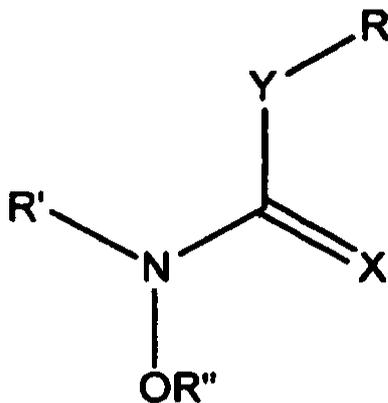
o R es un radical heterocíclico insaturado de 5 o 6 miembros que comprende uno o dos heteroátomos seleccionados de O, S y N, que está insustituido o sustituido con alquilo C₁-C₆, fenilo, OR₀, NR₁R₂, SR₃ y/o S-fenilo, formando posiblemente los sustituyentes OR₀, NR₁R₂, SR₃ anillos de 5 o 6 miembros, a través de los radicales R₀, R₁, R₂ y/o R₃, o con otros sustituyentes en el radical heterocíclico insaturado o con uno de los átomos de carbono del radical heterocíclico insaturado.

30

R' es un grupo alquilo C₁-C₁₂ o cicloalquilo C₅-C₈ lineal o ramificado, insustituido o sustituido con OH, alcoxi C₁-C₄,

- SH, NR₁R₂, fenilo, bencilo, benzoílo, alquilsulfonilo C₁-C₁₂, fenilsulfonilo, (4-metilfenil)sulfonilo y/o alcanóilo C₁-C₆ o cicloalquilo C₅-C₈,
o R' es un grupo alquilo C₁-C₁₂ interrumpido con uno o más -O-, estando dicho alquilo C₂-C₁₂ interrumpido insustituido o sustituido con OH, alcoxi C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₁₂, fenilsulfonilo, (4-metilfenil)sulfonilo y/o alcanóilo C₁-C₆,
o R' es fenilo o fenilo sustituido con uno o más radicales alquilo C₁-C₁₂ o cicloalquilo C₅-C₈, haloalquilo C₁-C₄, halógeno, fenilo, OR₀, NR₁R₂, SR₃, benzoílo, S(=O)-fenilo, S(=O)₂-fenilo y/o -S-fenilo, formando posiblemente los sustituyentes OR₀, NR₁R₂, SR₃ anillos de 5 o 6 miembros a través de los radicales R₀, R₁, R₂, y/o R₃ con otros sustituyentes en el anillo fenilo o con uno de los átomos de carbono del anillo fenilo;
R'' tiene uno de los significados de R',
o R'' es (C=O)R''', y R''' tiene uno de los significados de R';
R₀ es hidrógeno, fenilo, bencilo, alquilo C₁-C₁₂ o cicloalquilo C₅-C₈, que están insustituidos o sustituidos por fenilo, bencilo, benzoílo, OH, alcoxi C₁-C₁₂; alquilsulfonilo C₁-C₁₂, fenilsulfonilo, (4-metilfenil)sulfonilo y/o con alcanóilo C₁-C₆,
o R₀ es un alquilo C₂-C₁₂ interrumpido con uno o más -O-, estando dicho alquilo C₂-C₁₂ interrumpido insustituido o sustituido con fenilo, OH, alcoxi C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₁₂, fenilsulfonilo, (4-metilfenil)sulfonilo y/o con alcanóilo C₂-C₆,
R₁ y R₂ son cada uno de forma independiente entre sí hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ que está insustituido o sustituido con OH, alcoxi C₁-C₁₂, alquilsulfonilo C₁-C₁₂, fenilsulfonilo, (4-metilfenil)sulfonilo y/o con alcanóilo C₁-C₆,
o R₁ y R₂ son un alquilo C₂-C₁₂ interrumpido con uno o más -O-, estando dicho alquilo C₂-C₁₂ interrumpido insustituido o sustituido con fenilo, OH, alcoxi C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₁₂, fenilsulfonilo, (4-metilfenil)sulfonilo y/o con alcanóilo C₂-C₆,
o R₁ y R₂ son fenilo, alcanóilo C₂-C₆, benzoílo, alquilsulfonilo C₁-C₆, fenilsulfonilo, (4-metilfenil)sulfonilo, naftilsulfonilo, antracilsulfonilo o fenantrilsulfonilo,
o R₁ y R₂ junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo de 5, 6 o 7 miembros que pueden estar interrumpidos con -O-, -S- o con -NR₀-;
R₃ es alquilo C₁-C₁₂ o cicloalquilo C₅-C₈ que está insustituido o sustituido con OH y/o alcoxi C₁-C₄ o R₃ es alquilo C₂-C₁₂ interrumpido con uno o más -O-, en el que dicho alquilo C₂-C₁₂ interrumpido está insustituido o sustituido con OH y/o alcoxi C₁-C₄.
2. Sistemas fotopolimerizables de acuerdo con la invención 1, en los que R es naftilo, estando el radical naftilo insustituido o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₆, fenilo o cicloalquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, fenilo, OR₀, NR₁R₂, SR₃ y/o S-fenilo, formando posiblemente OR₀, NR₁R₂, SR₃ anillos de 5 o 6 miembros, a través de los radicales R₀, R₁, R₂ y/o R₃, con otros sustituyentes en el radical naftilo o con uno de los átomos de carbono del anillo de naftilo,
o R es fenilo o fenilo sustituido con uno o más de los radicales alquilo C₁-C₁₂ o cicloalquilo C₅-C₈ lineal o ramificado, haloalquilo C₁-C₄, halógeno, nitro, ciano, fenilo, bencilo, OR₀, NR₁R₂, SR₃, benzoílo, S(=O)-fenilo, S(=O)₂-fenilo y/o -S-fenilo, los sustituyentes OR₀, NR₁R₂, SR₃, formando posiblemente anillos de 5 o 6 miembros, a través de los radicales R₀, R₁, R₂, y/o R₃, o con otros sustituyentes sobre el anillo fenilo o con uno de los átomos de carbono del anillo fenilo;
R' es un grupo alquilo C₁-C₆ o cicloalquilo C₅-C₈ lineal o ramificado,
y R'' es (C=O)R'''.
3. Sistemas fotopolimerizables de acuerdo con la reivindicación 2, en los que R es fenilo o naftilo y R' es metilo.
4. Compuesto de fórmula (I), en el que X e Y son S, R es naftilo, R' es metilo; y R'' es (C=O)R''' con R''' isopropilo.
5. Compuesto de fórmula (I), en el que X e Y son S, R es naftilo, R' es metilo; y R'' es (C=O)R''' con R''' ciclohexilo.
6. Sistemas fotopolimerizables de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende, como fotoiniciador, al menos un compuesto de fórmula I en el que X, Y, R, R' e R'' tiene uno cualquiera de los significados detallados en la reivindicación 1, con la condición de que R sea diferente de (i).
7. Sistema fotopolimerizable de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el sensibilizador se escoge entre: tioxantona, 2-isopropiltioxantona, mezclas de 2-, 4-isopropiltioxantona, 2-clorotioxantona, 2-dodeciltioxantona, 2,4-dietiltioxantona, 2,4-dimetiltioxantona, 1-cloro-4-propoxitioxantona, 1-metoxicarboniltioxantona, 2-etoxicarboniltioxantona, 2,3-(2-metoxietoxicarbonil)-tioxantona, 4-butoxicarboniltioxantona, 3-butoxicarbonil-7-metiltioxantona, 1-ciano-3-clorotioxantona, 1-etoxicarbonil-3-clorotioxantona, 1-etoxicarbonil-3-etoxitioxantona, 1-etoxicarbonil-3-amino-tioxantona, 1-etoxicarbonil-3-fenilsulfuriltioxantona, 3,4-di-[2-(2-metoxietoxicarbonil)]-tioxantona, 1-etoxicarbonil-3-(1-metil-1-morfolinoetil)-tioxantona, 2-metil-6-dimetoximetiltioxantona, y mezclas de los mismos.
8. Sistema fotopolimerizable de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el sensibilizador se escoge entre: tioxantona, 2-isopropiltioxantona, mezclas de 2,4-isopropiltioxantona, 2-clorotioxantona, 2,4-dimetiltioxantona y 1-cloro-4-propoxitioxantona.

9. Procedimiento para la realización de revestimientos para superficies metálicas, de madera, de papel o de plástico, que comprende: a) aplicar el sistema fotopolimerizable que comprende oligómeros y/o monómeros reactivos que tienen grupos etilénicamente insaturados y al menos un compuesto de fórmula I



(I)

5

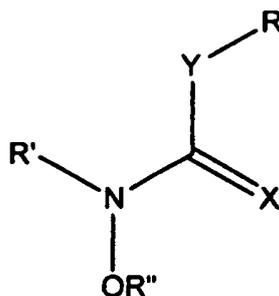
en la que X, Y, R, R' y R'' tiene uno cualquiera de los significados detallados en la reivindicación 1

b) fotopolimerizar con una fuente de luz que tiene bandas de emisión en la región UV visible hasta 450 nm para obtener, tras la polimerización, un revestimiento de 0,1 a 100 micrómetros de espesor.

10

10. Procedimiento para la realización de imágenes fotolitográficas, preferentemente sobre superficies metálicas, que comprende: a) aplicar el sistema fotopolimerizable que comprende oligómeros y/o monómeros reactivos que tienen grupos etilénicamente insaturados, un polímero no reactivo, tal como un poliacrilato no reactivo, y al menos un compuesto de fórmula I

15



(I)

en la que X, Y, R, R' y R'' tiene uno cualquiera de los significados detallados en la reivindicación 1; b) fotopolimerizar a través de una película negativa con una fuente de luz que tiene bandas de emisión en la región UV visible hasta 450 nm o con una luz láser que tiene una longitud de onda (es decir, 405 nm) y una potencia adecuadas para obtener, tras el desarrollo adecuado, una imagen que tiene un espesor de 0,1 a 3 micrómetros.

20