



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 964**

51 Int. Cl.:  
**C08F 2/50** (2006.01)  
**C08F 4/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06755130 .9**  
96 Fecha de presentación : **10.05.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1910425**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.04.2008**

54 Título: **Sistemas fotopolimerizables que contienen iniciadores poco extraíbles y poco volátiles.**

30 Prioridad: **05.08.2005 IT VA05A0049**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.10.2011**

73 Titular/es: **LAMBERTI S.p.A.**  
**Via Piave, 18**  
**21041 Albizzate, IT**

72 Inventor/es: **Romagnano, Stefano;**  
**Casiraghi, Angelo;**  
**Visconti, Marco y**  
**Li Bassi, Giuseppe**

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

**ES 2 366 964 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

Sistemas fotopolimerizables que contienen iniciadores poco extraíbles y poco volátiles

5 Esta invención se refiere a sistemas fotopolimerizables que contienen iniciadores que tienen poca capacidad de extracción y poca volatilidad.

10 Los sistemas fotopolimerizables contienen fotoiniciadores caracterizados por la presencia dentro de sus moléculas de un grupo funcional que, por excitación electromagnética, generalmente radiación UV, genera radicales que son capaces de iniciar un proceso de polimerización.

Algunos procesos que implican la generación fotoquímica de radicales dependen de la presencia de iniciadores.

15 En el presente texto, con el término iniciador pretende indicarse una molécula que, por absorción de radiación UV, no genera por sí misma radicales activos, pero que coopera con el fotoiniciador a la hora de originar especies de radicales activos o actúa por sí misma como inhibidor de oxígeno.

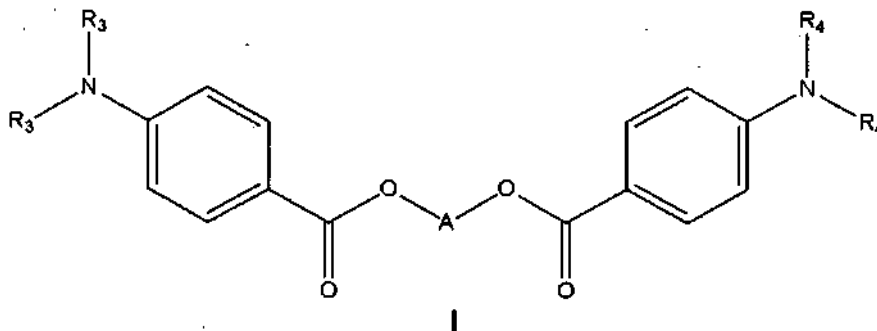
20 Como ya se sabe, los fotoiniciadores, iniciadores y radicales deben seguir algunas precondiciones restrictivas tales como poca toxicidad, poca capacidad de extracción, poca volatilidad y poco olor, y deben ser muy compatibles con el sistema fotopolimerizable. Estas propiedades son muy importantes en revestimientos y tintas de impresión para el envasado de alimentos, que son objeto de restricciones particulares referentes como la cantidad de sustancias que pueden extraerse del propio envase.

25 La contaminación por estas sustancias no está permitida por las actuales regulaciones legislativas y también puede modificar las características organolépticas del alimento.

30 Los iniciadores usados con más frecuencia son sistemas de alquil-amina tales como, por ejemplo, metildietanolamina, aminobenzoato de etilo-4-dimetilo y otros sistemas similares. Dichos sistemas se describen, a modo de ejemplo, en el documento US 4.525.256 que desvela una composición fotopolimerizable que incluye un fotoiniciador y ácido 4-(N,N'-dimetilamino)benzoico o un éster del mismo.

Estos compuestos dan algunos problemas antes y después de la polimerización debido a su alta volatilidad y alta tendencia a migrar, que persiste después de la polimerización.

35 Ahora se ha descubierto que los iniciadores de fórmula I



40 en la que

A es  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}_1)_n\text{CH}_2\text{CH}_2$ , y  $\text{R}_1$  puede ser alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$  lineal o ramificado, alcoxilo o hidroxietilo;

45  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  son independientemente entre sí alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  lineal o ramificado; n está comprendido entre 1 y 10, muestra poca capacidad de extracción, poca volatilidad, junto con una buena reactividad y excelentes características en términos de índice de blanco y amarillo.

Los sistemas fotopolimerizables que contienen monómeros y/u oligómeros etilénicamente insaturados reactivos, al menos un iniciador de fórmula I y la menos un fotoiniciador son, por lo tanto, un objeto fundamental de esta invención.

50 Los fotoiniciadores que son adecuados para la realización de esta invención son fotoiniciadores que reaccionan por escisión homolítica o mecanismo de transferencia de hidrógeno y son benzofenonas, cetosulfonas, tioxantonas, 1,2-dicetonas, antraquinonas, fluorenonas y xantonas, derivados de acetofenona, preferiblemente seleccionados entre el grupo que consiste en  $\alpha$ -hidroxiacetofenonas,  $\alpha$ -aminoacetofenonas,  $\alpha$ -hidroxicicloalquil-fenil-cetonas, dialcoxiacetofenonas, éteres de benzoína, bencil cetales, fenilgloxalatos, óxidos de mono- y bis-acilfosfina.

En particular, entre los fotoiniciadores útiles para esta invención se citan:

- dentro de las benzofenonas: 2-metilbenzofenona, 3-metilbenzofenona, 4-metilbenzofenona, 2,4,6-trimetilbenzofenona, mezclas de metilbenzofenona y 2,4,6-trimetilbenzofenona, benzofenona lineal, o-benzoilbenzoato de metilo, 4-fenilbenzofenona, 4-(4-metilfeniltio)-benzofenona, 4,4'-dimetilamino-benzofenona, 4,4'-diethylamino-benzofenona;
- dentro de las tioxantonas: 2-isopropil-tioxantona, mezcla de 2- y 4-isopropiltioxantona, 2,4-dietil-tioxantona, 2-cloro-tioxantona, 1-cloro-4-n-propiloxitioxantona, tioxantona;
- dentro de las cetosulfonas: 1-[4-(4-benzoil-fenilsulfanil)-fenil]-2-metil-2-(tolueno-4-sulfanil)-propano-1-ona;
- dentro de las 1,2-dicetonas: bencilo, 1,2-canforoquinona
- dentro de las antraquinonas: 2-etil-antraquinona;
- dentro de las xantonas: xantona;
- dentro de las acetofenonas: oligo-[2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)fenil]-propanona], 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propanona, 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxi-etoxi)-fenil]-2-metil-propan-1-ona, 2-dimetilamino-2-(4-metilbencil)-1-(4-morfolin-4-il-fenil)-butan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(3,4-dimetoxi-fenil)-butan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolin-4-il-fenil)-butan-1-ona, 2-metil-1-(4-metilsulfanil-fenil)-2-morfolin-4-il-propan-1-ona, 1-[2,3-dihidro-1-[4-(2-hidroxi-2-metil-1-oxopropil)fenil]-1,3,3-tirmitil-1H-inden-5-il]-2-hidroxi-2-metil-1-propanona, 1-[2,3-dihidro-3-[4-(2-hidroxi-2-metil-1-oxopropil)fenil]-1,1,3-trimetil-1H-inden-5-il]-2-hidroxi-2-metil-1-propanona, 4,3'-bis( $\alpha$ -hidroxi-isobutiril)-difenil-metano, 4,4'-bis( $\alpha$ -hidroxi-isobutiril)-difenilmetano, 4,4'-bis( $\alpha$ -hidroxi-isobutiril)-difeniléter, bencil dimetil cetal;
- dentro de los fenilgloxalatos: metilfenilgloxalato, éster etílico del ácido 2-(2-oxo-2-fenil-acetoxi-etoxietil)oxifenilacético, éster metílico del ácido [4-(4-metoxioxalil-fenoxi)-fenil]-oxo-acético;
- dentro de los óxidos de monoacilfosfina y óxidos de bisacilfosfina: óxido de (2,4,6-trimetilbenzoil)-difenil-fosfina, éster etílico del ácido fenil-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfínico, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-(2,4,4-trimetil-pent-1-il)fosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-(2,4-dipentoxifenil)fosfina).

Los sistemas fotopolimerizables de la presente invención son, en particular, adecuados para la preparación de revestimientos para el envasado de alimentos.

Debido a su alta reactividad, los coiniadores preferidos de la invención son coiniadores de fórmula I en la que A es  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$  o  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2$  y  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  son metilo o etilo.

Los coiniadores de fórmula I pueden prepararse por métodos que son bien conocidos por el experto en la materia, en particular por reacción catalizada con ácido de ácido 4-dimetilaminobenzoico o su cloruro de acilo correspondiente en presencia de una base, tal como piridina o trietilamina, con un diol de tipo metildietanolamina, o con un glicol de tipo trietanolamina; o a partir de una sal del ácido 4-dimetilaminobenzoico por reacción con el bromuro, tosílato o mesílato de alquilo correspondiente; o por transesterificación de éster etílico del ácido 4-dimetilaminobenzoico en condiciones de catálisis ácida o básica con los dioles y glicoles indicados anteriormente (véase Journal of Macromolecular Science. Chemistry A12 (5), 661-669).

Es un objeto adicional de la presente invención un proceso para preparar revestimientos para superficies de metal, madera, papel y plástico caracterizados por aplicar a la superficie un sistema fotopolimerizable que contiene oligómeros y/o monómeros etilénicamente insaturados reactivos, al menos un coiniador de fórmula I y al menos un fotoiniciador seleccionado entre el grupo que consiste en benzofenona, cetosulfona, tioxantona, 1,2-dicetona, antraquinona, fluorenona, xantona, acetofenona, fenilgloxilato, óxidos de monoacilfosfina u óxidos de bisacilfosfina, en tal cantidad para obtener, después de la polimerización, un revestimiento que tenga un grosor de entre 0,5 y 100 micrómetros; y fotopolimerizar con luz UV y/o luz visible.

El término "fotopolimerización" se usa en su sentido amplio e incluye la polimerización o reticulación de material polimérico, por ejemplo de prepolímeros, la homopolimerización y copolimerización de monómeros y la combinación de estas reacciones.

Los monómeros que pueden usarse en el sistema descrito anteriormente incluyen, por ejemplo: acrilonitrilo, acrilamida y sus derivados, éteres vinílicos, N-vinilpirrolidona, éteres alílicos mono y polifuncionales tales como, por ejemplo, trimetilolpropano dialil éter, estirenos y  $\alpha$ -metilestireno, ésteres de ácido acrílico y metacrílico con alcoholes alifáticos, con glicoles, con compuestos polihidroxilados tales como, por ejemplo, pentaeritrol, trimetilolpropano, ésteres de alcohol vinílico con ácidos alifáticos o acrílicos, derivados de ácido fumárico y maleico.

Los oligómeros que son útiles para esta invención incluyen, por ejemplo, poliacrilatos, poliuretanos, resinas epoxídicas, poliéteres con funcionalidades acrílica, maleica o fumárica.

Los sistemas fotopolimerizables de la presente invención pueden contener otros fotoiniciadores tales como, por ejemplo, óxido de trisacilfosfina, halogenometiltriazina, compuestos de ferroceno o titanoceno, fotoiniciadores que contienen borato o un grupo O-aciloxímico.

Los fotoiniciadores representan del 0,01 al 20% p/p, preferiblemente del 0,5 al 10% p/p, más preferiblemente del 1 a 5% p/p del sistema fotopolimerizable de la presente invención.

El sistema fotopolimerizable puede contener otros ingredientes, por ejemplo estabilizadores térmicos, sensibilizadores, estabilizadores de foto-oxidación tales como aminas estéricamente impedidas, antioxidantes, inhibidores de oxígeno, generadores térmicos de radicales, tales como peróxidos orgánicos e inorgánicos, perésteres, hidroperóxidos, benzopinacoles, derivados azo tales como azodiisobutironitrilo, compuestos de metal tales como sales de cobalto (II) y manganeso, agentes antiespumantes, cargas, dispersantes, pigmentos, tintes y/o agentes de mateado, otro aditivo de uso general, sólidos dispersados, fibras de vidrio y de carbono, agentes tixotrópicos. Otros ingredientes que pueden estar contenidos en el sistema fotopolimerizable son polímeros no fotopolimerizables, presentes en forma de sustancias químicamente inertes, tales como, por ejemplo, nitrocelulosa, ésteres poliacrílicos, poliolefina, etc., o polímeros que pueden estar reticulados con otros sistemas, tales como peróxido u oxígeno atmosférico o por catálisis ácida o por activación térmica, tales como, por ejemplo, poliisocianatos, urea, melamina o resinas epoxídica.

Los coiniadores de fórmula I se usan normalmente en el sistema fotopolimerizable en una cantidad de entre el 0,01 y el 20% p/p, preferiblemente entre el 0,5 y el 10% p/p, más preferiblemente entre el 1 y el 5% p/p, con respecto al peso total del sistema.

Los fotoiniciadores de fórmula I son apropiados para sistemas fotopolimerizables transparentes y pigmentados, y son útiles, por ejemplo, incluso para la preparación de tintas fotocurables.

Debido a la poca capacidad de extracción y volatilidad de los coiniadores, los sistemas fotopolimerizables de esta invención son particularmente útiles para tintas fotopolimerizables que pueden utilizarse en el envasado de alimentos.

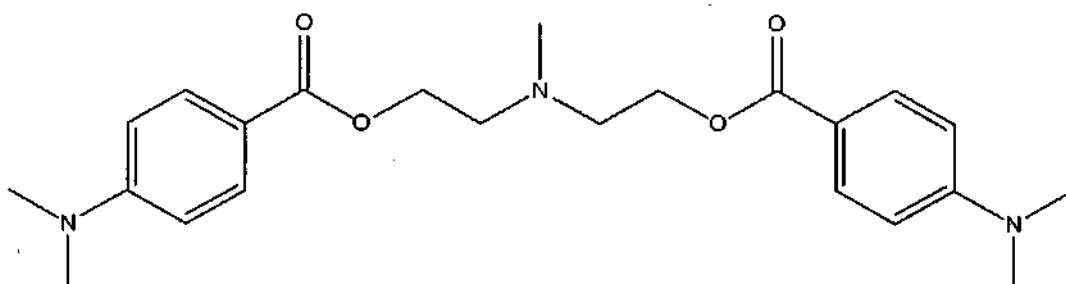
Algunos ejemplos de fuentes de luz que son útiles para la fotopolimerización de sistemas fotopolimerizables de la invención son lámparas de mercurio o superactínicas o de Excimer, que emiten en la región UV visible.

Dentro de las fuentes de luz que pueden usarse para la presente invención, se incluyen la luz solar y otras fuentes artificiales que emiten radiación electromagnética con una longitud de onda comprendida entre 180 nm y la zona IR.

Algunos ejemplos de la preparación de coiniadores de fórmula I y de sistemas fotopolimerizables de la invención se indican aquí para ilustrar, sin limitar, la invención

#### Ejemplo 1

Preparación de Coiniciador Id que tiene la fórmula:



Se añadieron gota a gota 3,75 ml (45,5 mmol) de trietilamina, a temperatura ambiente, a una solución de 2,94 g (16,0 mmol) de cloruro de 4-dimetilaminobenzoílo y 0,92 g (7,7 mmol) de N-metildietanolamina en diclorometano. Después de agitar durante 30' a temperatura ambiente, la solución se lavó con agua. La fase orgánica se separó, se secó sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se evaporó al vacío. El aceite obtenido se trató con 40 ml de metanol y cristalizó.

La solución se retiró por filtración y la torta de filtro se secó al horno a 40 °C. Se obtuvieron 2,02 g de sólido de color blanco.

(Coiniciador Id)

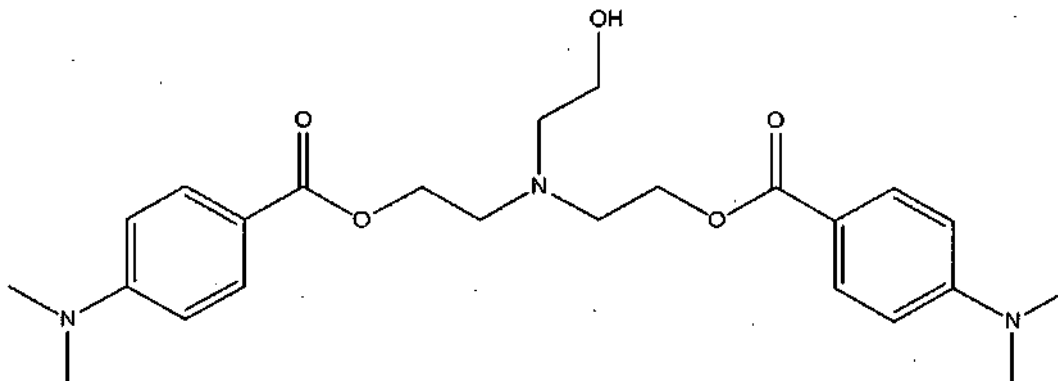
Rendimiento 61%

Punto de fusión: 89-91 °C

$^1\text{H}$  RMN - 300 MHz, ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  ppm: 7,90, d, 4H; 6,62, d, 4H; 4,4, m, 4H; 3,02, s, 12H; 2,95, m, 4H; 2,48, s, 3H

#### Ejemplo 2

Preparación de Coiniciador le que tiene la fórmula:



5 Se añadieron en porciones 3 g (16,3 mmol) de cloruro de 4-dimetilaminobenzoílo, en 20 minutos, a una solución de 1,21 g (8,1 mmol) de trietilamina en 100 ml de diclorometano. La solución se agitó durante una noche, se lavó con agua, se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se evaporó al vacío. El producto en bruto se purificó por cromatografía ultrarrápida eluyendo con una mezcla 98/2 de diclorometano/MeOH.

10 El producto se aisló en forma de un aceite.

(Coiniciador le)

<sup>1</sup>H RMN - 300 MHz, (CDCl<sub>3</sub>), δ ppm: 7,88, d, 4H; 6,58, d, 4H; 4,38, t, 4H; 3,6, t, 2H; 3,04, m, 16H; 2,82, t, 2H

15 Ensayos de aplicación.

Las sustancias usadas para la preparación de sistemas fotopolimerizables evaluadas en los siguientes ensayos de aplicación son:

- 20 Ebecryl (R) 600 (epoxi acrilato por UCB, Bélgica);  
 Ebecryl (R) 220 (poliuretano aromático por UCB, Bélgica);  
 Ebecryl (R) 350 (agente de deslizamiento por UCB, Bélgica);  
 TMPTA (triacrilato de trimetilolpropano);  
 TPGDA (diacrilato de tripropilenoglicol);  
 25 OTA 480 (R) (oligómero acrilatado trifuncional obtenido a partir de glicerol, de UCB, Bélgica).

Los iniciadores Id y le sintetizados como se ha descrito en los Ejemplos 1 y 2 se usaron como iniciadores y Esacure (R) 1001 (cetosulfona de Lamberti SpA) se usó como fotoiniciador.

30 Se preparó una matriz para sistemas fotopolimerizables (M1) mezclando (p/p):

Ebecryl (R) 600	40%
TMPTA	30%
OTA 480 (R)	30%

35 Después, se preparan los sistemas fotopolimerizables a evaluar; su composición se indica en la siguiente tabla (Tabla 1).

Tabla 1. Composición (p/p) de los sistemas fotopolimerizables

	X*	D	E
Matriz M1	97	94	94
Esacure 1001	3	3	3
Coiniciador Id		3	
Coiniciador le			3
*comparativo			

40 La evaluación de los sistemas fotopolimerizables se realiza determinando los parámetros de reactividad, índice de amarillo e índice de blanco.

Reactividad

El sistema fotopolimerizable se formula con un grosor de 50 micrómetros en una cartulina barnizada usando un recubridor de barras sobre una película extensible eléctrica y, después de esto, se irradia a una distancia de 26 cm de la fuente de luz. Se usó un fotopolimerizador Fusion(R), equipado con una lámpara de mercurio de media presión con una potencia de 120 W/cm.

La velocidad de fotopolimerización, medida en m/min, es la máxima velocidad posible que da como resultado una perfecta reticulación superficial del sistema ("sin pegajosidad").

También se midió la velocidad máxima (expresada en m/min) que da como resultado una superficie resistente a cualquier daño visible después del frotamiento con papel abrasivo (abrasión superficial).

Cuanto mayor es la velocidad máxima, mayor es la eficacia del sistema.

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 2

Tabla 2. Reactividad

	X*	D	E
Sin pegajosidad (m/min)	8	38	36,2
Abrasión superficial (m/min)	5	20	16,5
*comparativo			

La comparación del sistema fotopolimerizable X con los sistemas D y E muestran la alta actividad de los productos de la invención como co iniciadores.

Índices de Blanco y Amarillo

El sistema fotopolimerizable se formuló con un grosor de 50 micrómetros sobre una cartulina barnizada usando un recubridor de barras montado sobre una película extensible eléctrica y, después de esto, se pasó a una distancia de 26 cm de la fuente de luz a una velocidad correspondiente al 70% de la velocidad sin pegajosidad. Se usó un fotopolimerizador Fusion(R), equipado con una lámpara de mercurio de media presión con una potencia de 120 W/cm.

Se midieron los índices de blanco y amarillo de acuerdo con el método de ensayo convencional ASTM D1925-70. Un bajo valor de índice de amarillo y un alto valor de índice de blanco corresponden a una alta estabilidad del color de la formulación.

Los resultados se indican en la Tabla 3.

Tabla 3. Índice de amarillo y blanco

	D	E
IA	10,5	9,5
IB	55,9	58,3

Capacidad de extracción

Se indica la evaluación de la capacidad de extracción del Coiniciador Id, en comparación con el co iniciador de referencia EDB (4-dimetilaminobenzoato de etilo). Se preparó una matriz (M2) para sistemas fotopolimerizables, mezclando (p/p):

Ebecryl (R) 600	38,46%
Ebecryl (R) 350	1,10%
Ebecryl (R) 220	9,89%
TPGDA	50,55%

Se prepararon dos sistemas fotopolimerizables.

El sistema EDB de la Tabla 4 es comparativo y se prepara a partir de 94% p/p de matriz M2, 3% p/p de benzofenona y 3% p/p de Esacure EDB (EDB de Lamberti SpA)

El sistema D' de la Tabla 4 se prepara a partir de 94% p/p de matriz M2, 3% p/p de benzofenona y 3% p/p de

Coiniciador Id.

Los sistemas fotopolimerizables se formularon con un grosor de 6 micrómetros sobre una lámina de aluminio (7,62 x 7,62 cm (3 x 3 pulgadas)) usando un recubridor de barras sobre una película extensible eléctrica y, después de ello, se fotopolimerizaron a una velocidad de 5 m/min. Se usó un fotopolimerizador Fusion(R), equipado con una lámpara de mercurio de media presión con una potencia de 160 W/cm. Las muestras fotopolimerizadas se pusieron en tarros de vidrio que contenían, como líquidos de ensayo, 200 ml de etanol al 10% en agua, o 200 ml de ácido acético al 3% en agua. Los tarros de vidrio se cerraron y se mantuvieron durante 10 días a 40 °C. Después de 10 días, los líquidos se decantaron y se pusieron en una botella oscura de vidrio. Después, los líquidos se analizaron por HPLC (columna: C18, 150 x 3,9 mm, 4 micrómetros; eluyente CH<sub>3</sub>CN/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,08 M, 60/40, flujo 1 ml/min para EDB y 90/10, flujo 1,5 ml/min para el Coiniciador Id; detector a 310 nm) y se determinó la cantidad de Coiniciador Id.

Los resultados se indican en la Tabla 4.

15

Tabla 4. Capacidad de Extracción

	EDB*	D'
EtOH 10%	85 ppb	n.d.**
AcOH 3%	45 ppb	n.d.**
*comparativo **no detectable (<20 ppb).		

Puede apreciarse que el coiniador de la invención se extrajo mucho menos con etanol al 10% y con ácido acético al 3% que el coiniador de referencia, y su capacidad de extracción está dentro del rango comúnmente aceptado para el envasado de alimentos.

20

Evaluación del olor.

El sistema fotopolimerizable D y un sistema análogo diferente de D sólo en que el Coiniciador D se reemplazó por EDB (EDB') se formularon con un grosor de 50 µm en una cartulina barnizada usando una recubridor de barras montado en una película extensible eléctrica y después se pasó a una distancia de 26 cm de la fuente de luz, con una velocidad correspondiente al 70% de la velocidad sin pegajosidad. Se usó un polimerizador Fusion, equipado con una lámpara de mercurio a media presión que funcionaba con aproximadamente un 50% de su potencia nominal (aproximadamente 120 W/cm). Las muestras se fotopolimerizaron para obtener una reticulación perfecta ("sin pegajosidad").

30

Las muestras de la cartulina obtenidas se pusieron en tarros de vidrio cerrados y se almacenaron en el horno durante 60 minutos a 60 °C.

Cinco personas, independientemente entre sí, evaluaron el olor de las muestras, calificando cada sistema fotopolimerizado por intensidad de olor en la siguiente escala:

35

Sin olor	0
Olor casi imperceptible	1
Olor muy ligero	2
Olor ligero	3
Olor intenso	4
Olor muy intenso	5

Las evaluaciones de olor (media de cinco calificaciones) se indican en la Tabla 5.

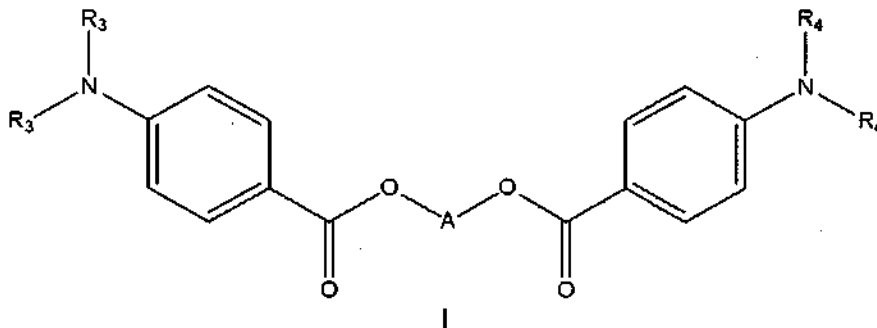
40

Tabla 5

	EDB*	D
Intensidad de olor	1	1
*comparativo		

## REIVINDICACIONES

1. Sistemas fotopolimerizables que contienen monómeros y/u oligómeros reactivos etilénicamente insaturados que comprenden al menos un fotoiniciador y al menos un coiniador de fórmula I:



en la que A es  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}_1)_n\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{R}_1$  puede ser alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  lineal o ramificado, alcoxilo o hidroxietilo;  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  son independientemente entre sí alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  lineal o ramificado; n está comprendido entre 1 y 10.

2. Sistemas fotopolimerizables de acuerdo con la reivindicación 1, en los que el fotoiniciador se elige entre el grupo que consiste en benzofenonas, cetosulfonas, tioxantonas, 1,2-dicetonas, antraquinonas, fluorenonas y xantonas, derivados de acetofenona, preferiblemente selección entre el grupo que consiste en  $\alpha$ -oxiacetofenonas,  $\alpha$ -aminoacetofenonas,  $\alpha$ -hidroxicicloalquil-fenil-cetonas, dialcoxiacetofenonas, éteres de benzoína, bencil cetales, fenilgloxilatos, óxidos de mono- y bis-acilfosfina.

3. Sistemas fotopolimerizables de acuerdo con la reivindicación 2, en los que el fotoiniciador se elige entre: 2-metilbenzofenona, 3-metilbenzofenona, 4-metilbenzofenona, 2,4,6-trimetilbenzofenona, mezclas de metilbenzofenona y 2,4,6-trimetilbenzofenona, benzofenona lineal, o-benzoilbenzoato de metilo, 4-fenilbenzofenona, 4-(4-metilfeniltio)-benzofenona, 4,4'-dimetilamino-benzofenona, 4,4'-diethylamino-benzofenona; 2-isopropil-tioxantona, mezcla de 2- y 4-isopropiltioxantona, 2,4-dietil-tioxantona, 2-cloro-tioxantona, 1-cloro-4-n-propiloxitioxantona, tioxantona, 1-[4-(4-benzoilfenilsulfanil)-fenil]-2-metil-2-(tolueno-4-sulfanil)-propano-1-ona, bencilo, 1,2-canforoquinona, 2-etil-antraquinona, xantona, oligo-[2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)fenil]-propanona], 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propanona, 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxi-etoxi)-fenil]-2-metilpropan-1-ona, 2-dimetilamino-2-(4-metilbencil)-1-(4-morfolin-4-il-fenil)-butan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(3,4-dimetoxi-fenil)-butan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolin-4-il-fenil)-butan-1-ona, 2-metil-1-(4-metilsulfanil-fenil)-2-morfolin-4-il-propan-1-ona, 1-[2,3-dihidro-1-[4-(2-hidroxi-2-metil-1-oxopropil)fenil]-1,3,3-trimetil-1H-inden-5-il]-2-hidroxi-2-metil-1-propanona, 1-[2,3-dihidro-3-[4-(2-hidroxi-2-metil-1-oxopropil)fenil]-1,1,3-trimetil-1H-inden-5-il]-2-hidroxi-2-metil-1-propanona, 4,3'-bis( $\alpha$ -hidroxisisobutiril)hidroxisisobutiril-difeniléter, bencil dimetil cetal, metilfenilgloxalato, éster etílico del ácido 2-(2-oxo-2-fenilacetoxietoxietil)oxifenilacético, éster metílico del ácido [4-(4-metoxioxalil-fenoxi)-fenil]-oxo-acético, óxido de (2,4,6-trimetilbenzoil)-difenil-fosfina, éster etílico del ácido fenil-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfínico, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetil-pent-1-il)fosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenil-fosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-(2,4-dipentoxifenil)fosfina.

4. Sistemas fotopolimerizables de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en los que A es  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2$  y  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  son metilo o etilo.

5. Sistemas fotopolimerizables de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en los que A es  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2$  y  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  son metilo o etilo.

6. Los compuestos de fórmula I en la que A es  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$  y  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  son metilo o etilo.

7. Los compuestos de fórmula I en la que A es  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2$  y  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  son metilo o etilo.

8. Proceso para preparar revestimientos para superficies de metal, madera, papel y plástico caracterizado por aplicar a la superficie un sistema fotopolimerizable que contiene oligómeros y/o monómeros etilénicamente insaturados reactivos, al menos un coiniador de fórmula I y al menos un fotoiniciador seleccionado entre el grupo que consiste en benzofenona, cetosulfona, tioxantona, 1,2-dicetona, antraquinona, fluorenona, xantona, acetofenona, fenilgloxalato, óxidos de monoacilfosfina u óxidos de bisacilfosfina, en tal cantidad para obtener, después de la polimerización, un revestimiento que tenga un grosor comprendido entre 0,5 y 100 micrómetros; y fotopolimerizar con luz UV y/o luz visible.