

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 202**

51 Int. Cl.:

C08F 2/46

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2003 E 03764968 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **20.04.2005 EP 1523506**

54 Título: **Nuevos fotoiniciadores bifuncionales**

30 Prioridad:

19.07.2002 EP 02405632

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.01.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 LUDWIGSHAFEN, DE**

72 Inventor/es:

**HÜSLER, RINALDO y
FUCHS, ANDRÉ**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 394 202 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

Nuevos fotoiniciadores bifuncionales.

La invención se relaciona con nuevos fotoiniciadores bifuncionales y con el uso de los mismos. La invención también se relaciona con sistemas que contienen aminoacrilatos que comprenden fotoiniciadores novedosos y conocidos.

5 Se pueden utilizar sistemas de curado UV en un gran número de aplicaciones, por ejemplo en tintas para impresión, recubrimientos de sobreimpresión, en la producción de placas de impresión y recubrimientos de todos los tipos. El uso de un fotoiniciador del que las partículas reactivas, tales como radicales libres o cationes (protones), se generan por medio de la interacción con radiación UV es necesario para la polimerización eficiente de dichos sistemas. Una desventaja de los fotoiniciadores utilizados frecuentemente en la práctica en la actualidad, tales como DAROCUR 10 1173 e IRGACURE 184, es su fuerte olor, que es provocado principalmente por los productos formados en el curso de la división inducida por UV de dichos fotoiniciadores. De acuerdo con lo anterior existe una necesidad de fotoiniciadores con bajo olor, cuya necesidad se satisface mediante solos pocos productos disponibles comercialmente, tales como ESACURE KIP 150 (Lamberti) y IRGACURE 2959 (Ciba Spezialitätenchemie).

15 Ambos productos tienen desventajas que hacen su uso más complicado: ESACURE KIP 150 es un sólido que es pegajoso a temperatura ambiente y por lo tanto presenta problemas de manipulación; IRGACURE 2959 tiene una solubilidad comparativamente baja en las formulaciones actuales.

Un criterio importante adicional para el uso de fotoiniciadores es cómo ellos permiten que se polimericen efectivamente los constituyentes de la formulación en cuestión. Esto tiene un efecto directo en el índice de curado en el proceso de producción y en el grado de entrecruzamiento de los constituyentes polimerizables de la formulación.

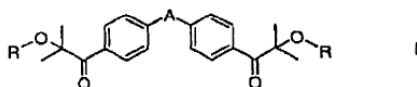
20 La Solicitud de Patente Europea EP-A 003 002 describe el uso de las cetonas específicas como fotoiniciadores. Las cetonas tienen un átomo C alfa terciario que se sustituye por un grupo hidroxilo o amino o un producto de eterificación o sililación del mismo. El compuesto óxido de 4,4'-bis(alfa-hidroxi-isobutilil)difenil se denomina como un ejemplo.

25 Ahora se ha encontrado que las cetonas α sustituidas de la fórmula I I adelante son sorprendentemente altamente efectivas en composiciones que contienen aminoacrilato y, adicionalmente, poseen las propiedades requeridas anteriormente como fotoiniciadores.

La invención de acuerdo con lo anterior también se relaciona con una composición que comprende

(A) un compuesto etilénicamente insaturado que contiene por lo menos un aminoacrilato,

(B) un fotoiniciador de la fórmula I

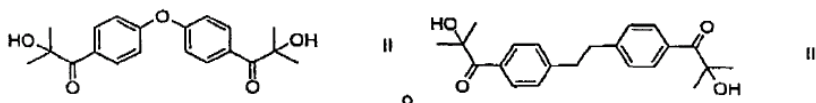


en donde

A es -O-, -CH₂-, -CH(CH₃)- o -C(CH₃)₂-, y

R es metilo o trimetilsililo, y R puede ser adicionalmente hidrógeno cuando A es simultáneamente el grupo -C(CH₃)₂-:

35 o un fotoiniciador de la fórmula II o III



(C) aditivos o aglutinantes opcionalmente adicionales,

(D) fotoiniciadores o co-iniciadores opcionalmente adicionales.

Se da preferencia a los compuestos de la fórmula I en donde A es -O-, -CH₂- o -CH(CH₃)- y R es metilo.

Aminoacrilatos especialmente adecuados como el componente (A)

5 Son especialmente adecuados como el componente (A) los acrilatos que se han modificado mediante reacción con las aminas primarias y secundarias, como se describe, por ejemplo, en el documento US 3 844 916 por Gaske, en el documento EP 280 222 por Weiss et al., en el documento US 5 482 649 por Meixner et al. o en el documento US 5 734 002 por Reich et al. Dichos acrilatos modificados con amina también se denominan como aminoacrilatos. Los aminoacrilatos se pueden obtener, por ejemplo, de UCB Chemicals bajo los nombres EBECRYL 80, EBECRYL 81, EBECRYL 83 y EBECRYL 7100, de BASF bajo los nombres Laromer PO 83F, Laromer PO 84F y Laromer PO 94F, de Cognis bajo los nombres PHOTOMER 4775 F y PHOTOMER 4967 F, o de Cray Valley bajo los nombres CN501, CN503 y CN550.

Los compuestos fotopolimerizables (A) se pueden utilizar por sí solos o en cualquier mezcla deseada.

Componente (C)

Los siguientes son ejemplos de aglutinantes especiales adecuados como el componente (C):

- 15 1. recubrimientos de superficie con base en alquido entrecruzable en calor o frío, acrilato, poliéster, resinas epoxi o melamina o mezclas de dichas resinas, opcionalmente con la adición de un catalizador de curado;
2. recubrimientos de superficie de poliuretano de dos componentes con base en acrilato que contiene el grupo hidroxilo, resinas poliéster o poliéter e isocianatos alifáticos o aromáticos, isocianuratos o poliisocianatos;
3. recubrimientos de superficie de poliuretano de dos componentes con base en acrilato que contiene el grupo tiol, resinas poliéster o poliéter e isocianatos alifáticos o aromáticos, isocianuratos o poliisocianatos;
- 20 4. recubrimientos de superficie de poliuretano de un componente con base en isocianatos bloqueados, isocianuratos o poliisocianatos que se desbloquean durante secado al horno; también es posible la adición de resinas de melamina, si se desea;
5. recubrimientos de superficie de poliuretano de un componente con base en uretanos o poliuretanos alifáticos o aromáticos y acrilato que contiene el grupo hidroxilo, resinas poliéster o poliéter;
- 25 6. recubrimientos de superficie de poliuretano de un componente con base en uretanos acrilatos o poliuretanos alifáticos o aromáticos que tienen grupos amina libres en la estructura de uretano y resinas de melamina o resinas de poliéter, opcionalmente con la adición de un catalizador de curado;
7. recubrimientos de superficie de dos componentes con base en (poli)cetiminas e isocianatos alifáticos o aromáticos, isocianuratos o poliisocianatos;
- 30 8. recubrimientos de superficie de dos componentes con base en (poli)cetiminas y una resina de acrilato insaturada o una resina de poliactetoacetato o un metil éster de metacrilamidoglicolato;
9. recubrimientos de superficie de dos componentes con base en poliacrilatos y poliepóxidos que contienen el grupo carboxilo o amino;
10. recubrimientos de superficie de dos componentes con base en resinas de acrilato que contienen el grupo anhídrido y un componente de polihidroxi o poliamino;
- 35 11. recubrimientos de superficie de dos componentes con base en anhídridos y poliepóxidos que contienen acrilato;
12. recubrimientos de superficie de dos componentes con base en (poli)oxazolines y resinas de acrilato que contienen el grupo anhídrido o resina de acrilato insaturadas o isocianatos alifáticos o aromáticos, isocianuratos o poliisocianatos;
- 40 13. recubrimientos de superficie de dos componentes con base en (poli)acrilatos y (poli)-malonatos insaturados;
14. recubrimientos de superficie de poliacrilato termoplástico con base en resinas de acrilato termoplástico o resinas de acrilato extrínsecamente entrecruzados en combinación con resinas de melamina eterificadas;

15. sistemas de recubrimiento de superficie, especialmente recubrimientos claros, con base en malonato-isocianatos de bloque con resinas de melamina (por ejemplo hexametoximetilmelamina) como entrecruzadores (catalizado con ácido);

5 16. Sistemas curables por UV con base en acrilatos uretano oligoméricos y/o acrilatos acilato, opcionalmente con la adición de otros oligómeros o monómeros;

17. sistemas de curado dual, que se curan en primer lugar térmicamente y luego por UV, o vice versa, se puede provocar que los constituyentes de la formulación de recubrimiento de superficie que contienen enlaces dobles reaccionen mediante luz UV y fotoiniciadores y/o mediante curado por rayos de electrones.

Aditivos adicionales (C)

10 Dependiendo de la solicitud pretendida, las mezclas fotopolimerizables también, según sea apropiado, pueden comprender los aditivos habituales adicionales (C) además del fotoiniciador. Ejemplos de los mismos son:

15 antioxidantes, abrillantadores ópticos, rellenos, inhibidores térmicos, que están destinados a evitar la polimerización prematura, por ejemplo 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidin-1-oxilo (4-hidroxi-TEMPO) y derivados de los mismos; antiestáticos, agentes humectantes o mejoradores de flujo y promotores de adhesión; secado térmico o catalizadores de curado, por ejemplo compuestos de organometal, aminas o/y fosfinas; absorbentes de UV y estabilizantes de luz, por ejemplo aquellos del grupo de los 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles, las 2-hidroxibenzofenonas, ésteres de ácidos benzoicos sustituidos o no sustituidos, acrilatos, aminas estéricamente obstaculizadas, diamidas de ácido oxálico, 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, fosfitos y fosfonitos.

20 Los siguientes son ejemplos de antioxidantes, estabilizantes de luz, absorbentes de UV y abrillantadores ópticos: ^{RTM}IRGANOX 1035, 1010, 1076, 1222, ^{RTM}TINUVIN P, 234, 320, 326, 327, 328, 329, 213, 292, 144, 622LD (comercialmente disponible de Ciba Specialty Chemicals), ^{RTM}ANTIGENE P, 3C, FR, GA-80, ^{RTM}SUMISORB TM-061 (comercialmente disponible de Sumitomo Chemical Industries Co.), ^{RTM}SEESORB 102, 103, 501, 202, 712, 704 (comercialmente disponible de Sypro Chemical Co., Ltd.), ^{RTM}SANOL LS770 (comercialmente disponible de Sankyo Co. Ltd.) ^{RTM}UVITEX OB, comercialmente disponible de Ciba Specialty Chemicals. Los aditivos combinados de los
25 derivados de piperidina estéricamente obstaculizados (HALS) y fenoles estéricamente obstaculizados, por ejemplo aditivos de IRGANOX 1035 y TINUVIN 292, por ejemplo en una relación en peso de 1:1, son especialmente ventajosos.

30 La fotopolimerización se puede acelerar adicionalmente al agregar, como aditivos adicionales (C), fotosensibilizadores que cambian o amplían la sensibilidad espectral. Dichos fotosensibilizadores son especialmente compuestos carbonilo aromáticos, tales como derivados benzofenona, derivados tioxantona, derivados que incluyen especialmente derivados isopropiltioxantona, derivados antraquinona y derivados 3-acilcoumarina, terfenilos, cetonas estirilo, y también 3-(aroilmetileno)-tiazolinas, camforquinona, y también tintes de eosina, tintes de rodamina y tintes de eritrosina.

35 Las formulaciones también pueden comprender tintes y/o pigmentos de color o blancos. Dependiendo de la aplicación pretendida, se pueden utilizar pigmentos orgánicos e inorgánicos.

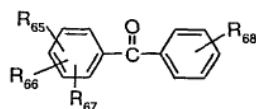
Los aditivos descritos anteriormente (C) son habituales en la técnica y se utilizan de acuerdo con lo anterior en las cantidades habituales en la técnica.

40 También es posible agregar solventes o agua a las composiciones utilizadas en el proceso de la invención. Los solventes adecuados son solventes que se conocen por el experto en la técnica, especialmente aquellos habituales en tecnología de recubrimientos de superficie. Las dispersiones de pre-polímero acuosas curables por radiación están disponibles comercialmente en muchas variaciones. Dicha dispersión se entiende como que consiste de agua y por lo menos un prepolímero disperso allí.

Fotoiniciadores adicionales (D)

Se entenderá que también es posible utilizar mezclas con fotoiniciadores conocidos (D), por ejemplo

45 Benzofenonas de la fórmula

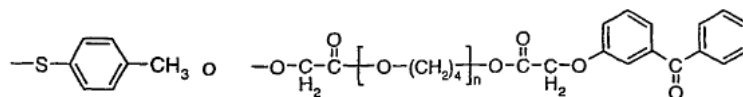


en donde

R₆₅, R₆₆ y R₆₇ independientemente uno del otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₄, halogenalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, cloro o N(alquilo C₁-C₄)₂;

R₆₈ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, halogenalquilo C₁-C₄, fenilo, N(alquilo C₁-C₄)₂, COOCH₃,

5

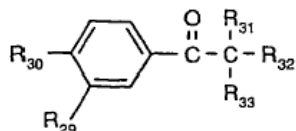


con n es 2-10.

Ejemplos son:

ESACURE TZT® disponible de Lamberti, (una mezcla de 2,4,6-trimetilbenzofenona y 4-metilbenzofenona). Benzofenona, Darocur® BP

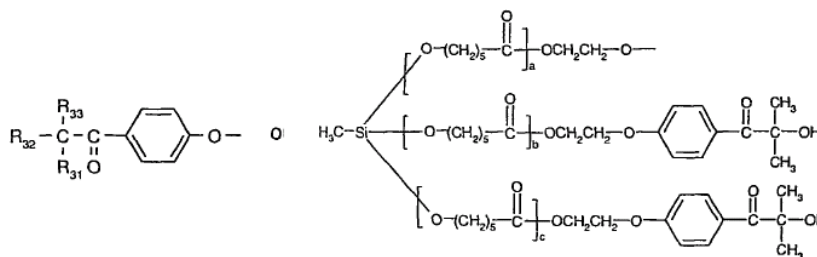
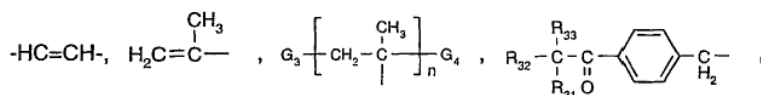
10 Alfa-hidroxicetona, alfa-alcoxicetona o alfa-aminocetona de la fórmula



en donde

R₂₉ es hidrógeno o alcoxi C₁-C₁₈;

R₃₀ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alcoxi C₁-C₁₈, -OCH₂CH₂-OR₄₇, morfolino, SCH₃, un grupo



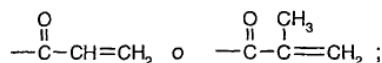
15

a, b y c son 1-3;

n es 2-10;

G₃ y G₄ independientemente uno del otro son grupos de extremo de la estructura polimérica, preferiblemente hidrógeno o metilo;

20 R₄₇ es hidrógeno,



R₃₁ es hidroxilo, alcoxi C₁-C₁₆, morfolino, dimetilamino o -O(CH₂CH₂O)_m-alquilo C₁-C₁₆;

R₃₂ y R₃₃ independientemente uno del otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₁₆ o -O(CH₂CH₂O)_m-alquilo C₁-C₁₆; o fenilo o bencilo no sustituido; o fenilo o bencilo sustituido por alquilo C₁-C₁₂; o R₃₂ y R₃₃ junto en el átomo de carbono al que ellos se unen forman un anillo ciclohexilo; m es 1-20;

5 con la condición que R₃₁, R₃₂ y R₃₃ no son simultáneamente alcoxi C₁-C₁₆ o -O(CH₂CH₂O)_m-alquilo C₁-C₁₆.

Ejemplos son:

1-Hidroxilo-ciclohexil-fenil-cetona (IRGACURE®184) o IRGACUR® 500 (una mezcla de IRGACURE®184 con benzofenona);

10 2-Metil-1 [4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona; (IRGACURE®907) 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4- morfolinofenil)-butanona-1; (IRGACURE®369) 1-[4-(2-Hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan- 1-ona; (IRGACURE®2959) 2,2-Dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona (IRGACURE®651)

2-Hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona; (DAROCUR ® 1173)

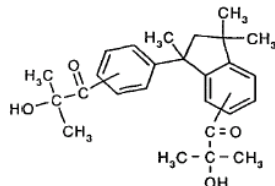
2-Dimetilamino-2-(4-metil-bencil)-1-(4-morfolin-4-il-fenil)-butan-1-ona;

2-bencil-1-(3,4-dimetoxi-fenil)-2-dimetilamino-butan-1-ona;

15 2-Hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil}-2-metil-propan-1-ona;

2-Hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona,

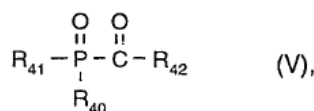
Otro ejemplo de una alfa-hidroxi cetona es un compuesto de la fórmula



20 por ejemplo ESACURE KIP de Fratelli Lamberti, 2-hidroxi-1-{1-[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)-fenil]-1,3,3-trimetil-indan-5-il}-2-metil-propan-1-ona.

Los productos Irgacure y Darocur están disponibles de Ciba Specialty Chemicals Inc.

Óxidos acilfosfina de la fórmula



en donde

25 R₄₀ y R₄₁ independientemente uno del otro son alquilo C₁-C₂₀ no sustituido, ciclohexilo, ciclopentilo, fenilo, naftilo o bifenililo; o alquilo C₁-C₂₀, ciclohexilo, ciclopentilo, fenilo, naftilo o bifenililo sustituido por halógeno, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, alquiltio C₁-C₁₂ o por NR₅₂R₅₃, o R₄₀ y R₄₁ son independientemente uno del otro -(CO)R₄₂; en donde

30 R₅₂ y R₅₃ independientemente uno del otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ no sustituido o alquilo C₁-C₁₂ sustituido por OH o por SH en donde la cadena alquilo se puede interrumpir por uno a cuatro átomos de oxígeno; o R₅₂ y R₅₃ independientemente uno del otro son alqueno C₂-C₁₂, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo o fenilo;

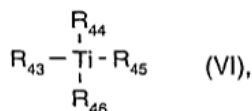
R₄₂ es ciclohexilo no sustituido, ciclopentilo, fenilo, naftilo o bifenililo, o ciclohexilo, ciclopentilo, fenilo, naftilo o bifenililo sustituido por halógeno, alquilo C₁-C₄ y/o alcoxi C₁-C₄; o R₄₂ es un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros que tiene un átomo S o átomo N;

Ejemplos son:

óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina; IRGACURE®819 óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil-fosfina; Darocur® TPO

óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina.

5 Titanocenos de la fórmula

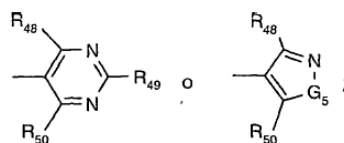


en donde

R₄₃ y R₄₄ independientemente uno del otro son ciclopentadienilo opcionalmente mono-, di-, o trisustituido por alquilo C₁-C₁₈, alcoxi C₁-C₁₈, ciclopentilo, ciclohexilo o por halógeno;

10 R₄₅ y R₄₆ son fenilo que tiene por lo menos un sustituyente F o CF₃ en la posición orto para el enlace Ti-C y que tiene por lo menos un sustituyente adicional que no es pirrolinilo sustituido o polioxaalquilo o que es pirrolinilo o polioxaalquilo sustituido por uno o dos grupos alquilo C₁-C₁₂, di(alquilo C₁-C₁₂)aminometilo, morfolinometilo, alquenilo C₂-C₄, metoximetilo, etoximetilo, trimetilsililo, formilo, metoxi o fenilo; o

R₄₅ y R₄₆ son

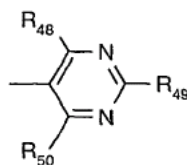


15

en donde

G₅ es O, S, o NR₅₁ con R₅₁ es alquilo C₁-C₈, fenilo o ciclofenilo;

20 R₄₈, R₄₉ y R₅₀ independientemente uno del otro son hidrógeno, halógeno, alquenilo C₂-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂; alcoxi C₁-C₁₂ interrumpido por uno a cuatro átomos de oxígeno; ciclohexiloxi, ciclopentiloxi, fenoxi, benciloxi, fenilo o bifenilo no sustituido o fenilo o bifenilo sustituido por alcoxi C₁-C₄, halógeno, feniltio o por alquiltio C₁-C₄, con la condición que R₄₈ y R₅₀ no son ambos hidrógeno y que con respecto al residuo



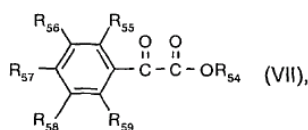
por lo menos un sustituyente R₄₈ o R₅₀* es alcoxi C₁-C₁₂ o alcoxi C₁-C₁₂ interrumpido por uno a cuatro átomos de oxígeno, o es ciclohexiloxi, ciclopentiloxi, fenoxi o benciloxi.

25 **Ejemplos son:**

Bis(.eta.5-2,4-ciclopentadien-1-il)-bis(2,6-difluoro-3-(1H-pirrol-1-il)-fenil)-titanium IRGACURE® 784

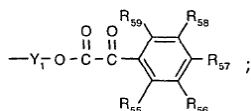
Bis(2,6-difluorofenil)bis[(1,2,3,4,5-eta)-1-metil-2,4-ciclopentadien-1-il]-titanium IRGACURE® 727

Fenilglioxalatos de la fórmula



en donde

R₅₄ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ o un grupo



- 5 R₅₅, R₅₆, R₅₇, R₅₈ y R₅₉ independientemente uno del otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ no sustituido o alquilo C₁-C₁₂ sustituido por OH, alcoxi C₁-C₄, fenilo, naftilo, halógeno o por CN; y en donde la cadena alquilo se puede interrumpir por uno o más átomos de oxígeno; o R₅₅, R₅₆, R₅₇, R₅₈ y R₅₉ independientemente uno del otro son alcoxi C₁-C₄, alquilo C₁-C₄ o NR₅₂R₅₃;

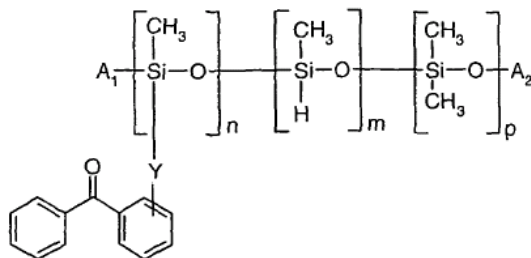
- 10 R₅₂ y R₅₃ independientemente uno del otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ no sustituido o alquilo C₁-C₁₂ sustituido por OH o por SH en donde la cadena alquilo se puede interrumpir por uno a cuatro átomos de oxígeno; o R₅₂ y R₅₃ independientemente uno del otro son alqueno C₂-C₁₂, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo o fenilo.

Y₁ es alqueno C₁-C₁₂ opcionalmente interrumpido por uno o más átomos de oxígeno.

Un ejemplo es ácido oxo-fenil-acético 2-[2-(2-oxo-2-fenil-acetoxi)-etoxi]-etil éster.

Fotoiniciadores de superficie activa

- 15 Las benzofenonas de superficie activa como se describe en el documento WO 02/48204 de la fórmula



en donde

A₁ es metilo o -O-Si(CH₃)₃

A₂ es metilo o -Si(CH₃)₃;

- 20 Y es -(CH₂)_a-, -(CH₂)_a-O-, -(CH₂)_b-O-(CH₂)_a- o -(CH₂)_b-O-(CH₂)_a-O-; en donde el oxígeno se une al anillo benceno;

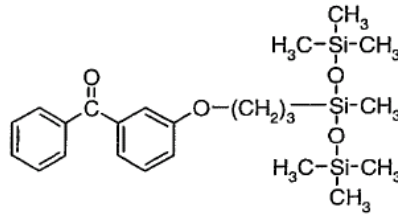
a y b son independientemente uno del otro 1-10;

n es un número de 1 a 10;

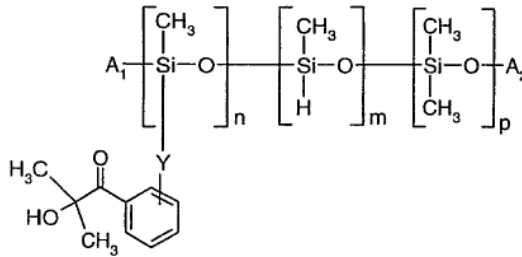
m es un número de 0 a 25;

p es un número de 0 a 25.

Un ejemplo es



Hidroacetonas modificadas con siloxano como se describe en el documento EP 1072326



en donde

5 A_1 es metilo o $-O-Si(CH_3)_3$

A_2 es metilo o $-Si(CH_3)_3$;

Y es $-(CH_2)_a-$, $-(CH_2)_a-O-$, $-(CH_2)_b-O-(CH_2)_a-$ o $-(CH_2)_b-O-(CH_2)_a-O-$; en donde el oxígeno se une al anillo benceno;

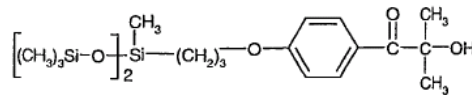
a y b son independientemente uno del otro 1-10;

n es un número de 1 a 10;

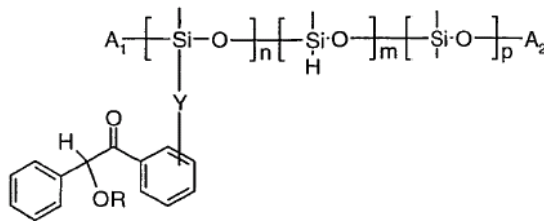
10 m es un número de 0 a 25;

p es un número de 0 a 25.

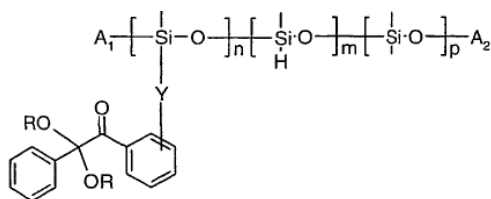
Un ejemplo es



Dialquil cetales de bencilo de superficie activa (BDK) o benzoínas como se describe en el documento WO 02/48203



15



en donde

R es H o alquilo C₁-C₄;

A₁ es metilo o -O-Si(CH₃)₃

5 A₂ es metilo o -Si(CH₃)₃;

Y es -(CH₂)_a-, -(CH₂)_a-O-, -(CH₂)_b-O-(CH₂)_a- o -(CH₂)_b-O-(CH₂)_a-O-; en donde el oxígeno se une al anillo benceno;

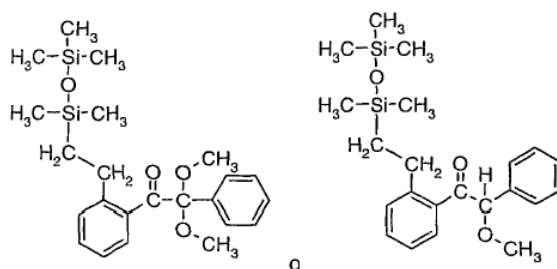
a y b son independientemente uno del otro 1-10;

n es un número de 1 a 10;

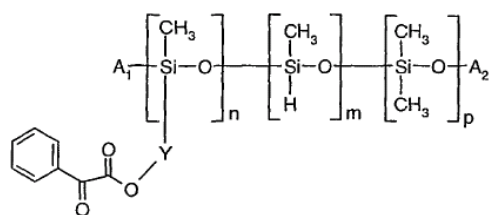
m es un número de 0 a 25;

10 p es un número de 0 a 25.

Ejemplos son



Ésteres de ácido arilglioxálico diméricos y monoméricos modificados con siloxano por medio de un grupo éster como se describe en el documento WO 02/14439



15

en donde

A₁ es metilo o -O-Si(CH₃)₃

A₂ es metilo o -Si(CH₃)₃;

Y es -(CH₂)_a-, -(CH₂)_a-O-, -(CH₂)_b-O-(CH₂)_a- o -(CH₂)_b-O-(CH₂)_a-O-; en donde el oxígeno se une al anillo benceno;

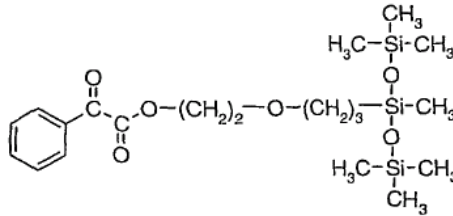
20 a y b son independientemente uno del otro 1-10;

n es un número de 1 a 10;

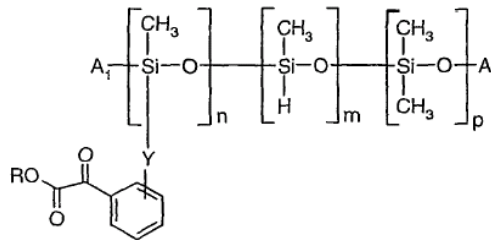
m es un número de 0 a 25;

p es un número de 0 a 25.

Un ejemplo es



- 5 Los ésteres arilgloxálico diméricos y monoméricos modificados con siloxano por medio de un grupo aromático como se describe en el documento WO 02/14326



en donde

R es alquilo C₁-C₄;

- 10 A₁ es metilo o -O-Si(CH₃)₃

A₂ es metilo o -Si(CH₃)₃;

Y es -(CH₂)_a-, -(CH₂)_a-O-, -(CH₂)_b-O-(CH₂)_a- o -(CH₂)_b-O-(CH₂)_a-O-; en donde el oxígeno se une al anillo benceno;

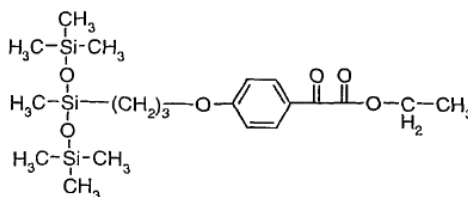
a y b son independientemente uno del otro 1-10;

n es un número de 1 a 10;

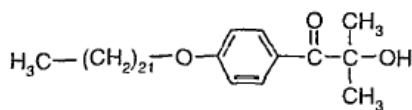
- 15 m es un número de 0 a 25;

p es un número de 0 a 25.

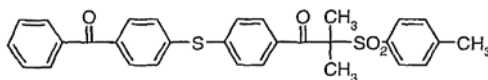
Un ejemplo es



- 20 Las hidrocetonas modificadas con alquilo de cadena larga como se describe en el documento WO 02/48202, por ejemplo 1-(4-docosiloxi-fenil)- 2-hidroxi-2-metil-1-propanona



Un ejemplo adicional de un fotoiniciador es Esacure 1001 disponible de Lamberti: 1-[4-(4-benzoylfenilsulfanyl)fenil]-2-metil-2-(4-metilfenilsulfonil)propan-1-ona



- 5 También es posible agregar fotoiniciadores catiónicos, tales como peróxido de benzoilo (otros peróxidos adecuados se describen en el documento US 4 950 581, columna 19, líneas 17-25), o sulfonio aromático, sales de fosfonio o yodonio, tal como se describen, por ejemplo, en el documento US 4 950 581, columna 18, línea 60 a la columna 19, línea 10.

Un ejemplo de una sal de yodonio es (4-isobutil-fenil)-4-metilfenil-yodonio hexafluorofosfato.

- 10 También pueden estar presentes derivados de maleimida, como se describe, por ejemplo, en el documento US 6 153 662 o US 6 150 431 por First Chemicals. Se pueden mencionar por vía de ejemplo N-(2-Trifluorometilfenil)maleimida y N-(2-tert-butilfenil)maleimida.

- 15 Los siguientes también pueden estar presentes: camforquinonas, acetofenonas, 4-aroil-1,3-dioxolanas, alquil éteres de benzoína y bencil cetales, por ejemplo bencil dimetil cetal, perésters, por ejemplo peréster de ácido benzofenonatetracarboxílico como se describe por ejemplo en el documento EP 126 541; halometiltriazinas, por ejemplo 2-[2-(4-metoxifenil)-vinil]-4,6-bis(triclorometil)[1,3,5]triazina, 2-(4-metoxifenil)-4,6-bis(triclorometil)[1,3,5]triazina, 2-(3,4-dimetoxifenil)-4,6-bis(triclorometil)[1,3,5]triazina o 2-metil-4,6-bis(triclorometil)[1,3,5]triazina, hexaarilbisimidazol / sistemas coiniadores, por ejemplo orto-clorohexafenil bisimidazol junto con 2-mercaptobenzotiazol, compuestos de ferrocenio o fotoiniciadores de borato.

- 20 Las composiciones fotopolimerizables contienen el fotoiniciador ventajosamente en una cantidad de 0.05 a 15 % en peso, preferiblemente de 0.5 a 10 % en peso, con base en la composición. La cantidad indicada de fotoiniciador se relaciona con la suma de todos los fotoiniciadores agregados cuando se utilizan las mezclas de los mismos, es decir ya sea para el fotoiniciador (B) o para los fotoiniciadores (B) + (D).

Uso

- 25 Las composiciones fotocurables de acuerdo con la invención son adecuadas para una variedad de propósitos, por ejemplo para recubrimientos de sobreimpresión, para tintas de chorro de tinta, para tintas de impresión, especialmente tintas para impresión flexográfica, para pintura pigmentada con color, recubrimientos blancos o recubrimientos claros, por ejemplo para madera o metal, para recubrimientos en polvo, como materiales de recubrimiento para sustratos de todos los tipos, por ejemplo madera, textiles, papel, cerámicas, vidrio, fibras de vidrio, plásticos, tales como poliésteres, tereftalato de polietileno, poliolefinas o acetato de celulosa, especialmente en la forma de películas, y también para metales, tales como Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg o Co y GaAs, Si o SiO₂, a los que se aplica un recubrimiento protector o una imagen que se va a aplicar mediante exposición de formación de imágenes. Ejemplos de recubrimientos para metal incluyen la aplicación de un acabado para láminas y tubos de metal, cierres de latas o de botella, y recubrimientos superiores para aplicaciones en la industria automotriz.
- 35 Ejemplos del fotocurado de recubrimientos de papel son la aplicación de un acabado incoloro para etiquetas o cubiertas de libros.

- Las composiciones fotopolimerizables se pueden utilizar adicionalmente como pinturas curables a la luz del día para marcar estructuras y caminos, para técnicas de reproducción fotográfica, para materiales de registro holográfico, para procesos de registro de imágenes o en la producción de placas de impresión que se pueden desarrollar utilizando solventes orgánicos o utilizando medios alcalinos acuosos, para la producción de máscaras para impresión screen, como compuestos para relleno dental, como adhesivos, como adhesivos sensibles a la presión, como resinas de laminación, como base de grabado o base permanente, ambos líquidos y en la forma de películas secas, como dieléctricos fotoestructurables, y como base de soldadura para circuitos electrónicos, como bases en la producción de filtros de color para cualquier tipo de pantallas de visualización, o en la creación de estructuras durante la producción de pantallas de plasma y pantallas electroluminiscentes, en la producción de interruptores ópticos, rejillas ópticas (rejillas de interferencia), en la producción de artículos tridimensionales mediante curado en volumen (curado UV en moldes transparentes) o mediante los procesos estereolitográficos, como se describe, por ejemplo, en el documento US 4 575 330, en la producción de materiales compuestos (por ejemplo poliésteres de estireno que, según sea apropiado, pueden incluir fibras de vidrio y/o otras fibras y otros adyuvantes), y de capas

finas (recubrimientos en gel) y composiciones con forma de capa espesa, en el recubrimiento o sellado de los componentes electrónicos, o como recubrimientos para fibras ópticas. Las composiciones son adecuadas, adicionalmente, para la producción de lentes ópticos, por ejemplo lentes de contacto o lentes de Fresnel, y también para la producción de instrumentos médicos, ayudas o implantes. Las composiciones también se pueden utilizar para producir geles que tienen propiedades termotrópicas, tal como se describen, por ejemplo, en los documentos DE 197 00 064 y EP 678 534.

Un área preferida de uso está en recubrimientos de sobreimpresión. Típicamente, estos consisten de compuestos etilénicamente insaturados, tales como acrilatos y aminoacrilatos oligoméricos y/o monoméricos. Los compuestos adecuados se enumeran bajo el "compuesto (A)". Los compuestos y mezclas de acuerdo con la invención son especialmente efectivos en recubrimientos de sobreimpresión de espesor de capa delgada (5-10 μm).

Un área preferida adicional de uso está en tintas para impresión flexográfica curable por UV. Dichas tintas de manera similar consisten de compuestos etilénicamente insaturados (A) y comprenden además la resina flexográfica UV / aglutinante así como también aditivos adicionales, tales como agentes de flujo y pigmentos de color.

Un área preferida adicional de uso está en recubrimientos en polvo. Los recubrimientos en polvo pueden ser con base en resinas sólidas y monómeros que contienen enlaces reactivos dobles (compuestos (A)), por ejemplo maleatos, vinil éteres, acrilatos, acrilamidas y mezclas de los mismos. Los recubrimientos en polvo también pueden comprender aglutinantes, tal como se describen, por ejemplo, en los documentos DE 4 228 514 y EP 636 669. Los recubrimientos curables por UV en polvo también pueden comprender pigmentos de color o blancos.

Un área preferida adicional de uso está en tintas de chorro de tinta.

Las tintas de chorro de tinta contienen un colorante. Se puede seleccionar una amplia variedad de tintes orgánicos e inorgánicos, solos o en combinación, para uso en las composiciones de tinta para chorro de tinta de esta invención. Las partículas de pigmento deben ser suficientemente pequeñas (0.005 a 15 μm) para permitir el flujo libre de la tinta en las boquillas de eyección: Las partículas de pigmento deben ser preferiblemente 0.005 a 1 μm .

Se describen dispersiones muy finas de los pigmentos y su preparación en por ejemplo el documento US 5,538,548.

El pigmento puede ser negro, blanco, cian, magenta, amarillo, rojo, azul, verde, marrón, mezclas de los mismos, y similares. Por ejemplo, los materiales de pigmento adecuados incluyen negros de humo tales como Regal 400R, Mogul L, Elftex 320 de Cabot Colo., o Carbon Black FW18, Special Black 250, Special Black 350, Special Black 550, Printex 25, Printex 35, Printex 55, Printex 150T de Degussa Co., y Pigment Black 7. Ejemplos adicionales de pigmentos adecuados se describen en, por ejemplo, el documento U.S. 5,389,133. Los pigmentos blancos adecuados son dióxido de titanio (modificaciones de rutilo y anatasa), por ejemplo KRONOS 2063 de Kronos, o HOMBITAN R610 L de Sachtleben.

Los pigmentos adecuados incluyen, por ejemplo, C. I. Pigment Yellow 17, C. I. Pigment Blue 27, C. I. Pigment Red 49:2, C. I. Pigment Red 81:1, C. I. Pigment Red 81:3, C. I. Pigment Red 81 :x, C. I. Pigment Yellow 83, C. I. Pigment Red 57:1, C. I. Pigment Red 49:1, C. I. Pigment Violet 23, C. I. Pigment Green 7, C. I. Pigment Blue 61, C. I. Pigment Red 48:1, C. I. Pigment Red 52:1, C. I. Pigment Violet 1, C. I. Pigment White 6, C. I. Pigment Blue 15, C. I. Pigment Yellow 12, C. I. Pigment Blue 56, C. I. Pigment Orange 5, C. I. Pigment Black 7, C. I. Pigment Yellow 14, C. I. Pigment Red 48:2, C. I. Pigment Blue 15:3, C. I. Pigment Yellow 1, C. I. Pigment Yellow 3, C. I. Pigment Yellow 13, C. I. Pigment Orange 16, C. I. Pigment Yellow 55, C. I. Pigment Red 41, C. I. Pigment Orange 34, C. I. Pigment Blue 62, C. I. Pigment Red 22, C. I. Pigment Red 170, C. I. Pigment Red 88, C. I. Pigment Yellow 151, C. I. Pigment Red 184, C. I. Pigment Blue 1:2, C. I. Pigment Red 3, C. I. Pigment Blue 15:1, C.I. Pigment Blue 15:3, C.I. Pigment Blue 15:4, C. I. Pigment Red 23, C. I. Pigment Red 112, C. I. Pigment Yellow 126, C. I. Pigment Red 169, C. I. Pigment Orange 13, C. I. Pigment Red 1-10, 12, C.I. Pigment Blue 1:X, C.I. Pigment Yellow 42, C.I. Pigment Red 101, C.I. Pigment Brown 6, C. I. Pigment Brown 7, C. I. Pigment Brown 7:X, C. I. Pigment Black 11, C. I. Pigment Metal 1, C. I. Pigment Metal 2, C.I. Pigment Yellow 128, C.I. Pigment Yellow 93, C.I. Pigment Yellow 74, C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Yellow 139, C.I. Pigment Yellow 154, C. I. Pigment Yellow 185, C.I. Pigment Yellow 180, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 184, y pigmentos de ftalocianina de aluminio puenteados, C. I. Pigment Red 254, C. I. Pigment Red 255, C.I. Pigment Red 264, C. I. Pigment Red 270, C.I. Pigment Red 272, C. I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Red 166, C.I. Pigment Red 144C. I. Pigment Red 202, C. I. Pigment Yellow 110, C. I. Pigment Yellow 128, C. I. Pigment Yellow 150, C. I. Pigment Orange 71, C. I. Pigment Orange 64, C. I. Pigment Blue 60.

El pigmento puede, pero no necesita, estar en la forma de una dispersión que comprende un dispersante, también denominado estabilizante de pigmento. El último puede ser, por ejemplo, del tipo de poliéster, poliuretano o poliacrilato, especialmente en la forma de un copolímero de bloque de alto peso molecular, y normalmente se incorporarían de 2.5 % a 100 % en peso del pigmento. Un ejemplo de un dispersante de poliuretano es EFKA 4047.

5 Las dispersiones de pigmento adicionales son (UNISPERSE, IRGASPERSE) y ORASOL Dyes (tintes de solvente soluble): C.I. Solvent Yellow 146, C.I. Solvent Yellow 88, C.I. Solvent Yellow 89, C.I. Solvent Yellow 25, C.I. Solvent Orange 11, C.I. Solvent Orange 99, C.I. Solvent Brown 42, C.I. Solvent Brown 43, C.I. Solvent Brown 44, C.I. Solvent Red 130, C.I. Solvent Red 233, C.I. Solvent Red 125, C.I. Solvent Red 122, C.I. Solvent Red 127, C.I. Solvent Blue 136, C.I. Solvent Blue 67, C.I. Solvent Blue 70, C.I. Solvent Black 28, C.I. Solvent Black 29.

10 Especialmente se enfatizan las preparaciones de pigmento MICROLITH comercialmente disponibles de Ciba Specialty Chemicals Inc. Estas dispersiones de pigmento pueden ser pigmentos orgánicos o inorgánicos dispersos en una variedad de resinas, por ejemplo en resinas de vinilo, resinas acrílicas y resinas de poliuretano aromáticas. MICROLITH-WA puede ser por ejemplo una línea de pigmentos pre-dispersos en resina acrílica soluble en alcohol/ agua alcalina (especialmente desarrollado para hueco grabado acuoso e impresión flexográfica) con pigmentos que pueden ser compatibles con tintas para impresión UV y de chorro de tinta.

Se utilizan productos para chorro de tinta Microlith-K en tintas con base en vinilo, que se pueden formular para dar buena adhesión a muchos sustratos, que varían de láminas de metal y PVC rígidas y plastificadas, películas de celulosa regeneradas con cubierta de polímero.

15 Las tintas de chorro de tinta de la presente invención también pueden incluir de manera general otras preparaciones de pigmento tal como trozos o combinación in situ durante la trituración de los pigmentos (como se describió anteriormente) e hiperdispersantes (por ejemplo Solspere disponible de Avecia) en el portador aglutinante.

20 Los sustratos se pueden recubrir al aplicar una composición líquida, una solución o suspensión al sustrato. La elección del solvente y la concentración se guían principalmente por la naturaleza de la composición y por la técnica de recubrimiento. El solvente debe ser inerte, es decir no debe ingresar en cualquier reacción química con los componentes y debe ser capaz de ser retirado de nuevo en el curso del secado después de recubrimiento. Ejemplos de solventes adecuados son cetona, ésteres y ésteres, tales como metil etil cetona, isobutil metil cetona, ciclopentanona, ciclohexanona, N-metilpirrolidona, dioxano, tetrahidrofurano, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 1-metoxi-2-propanol, 1,2-dimetoxietano, acetato de etilo, n-butil acetato y etil 3-etoxipropionato.

25 La formulación se aplica uniformemente a un sustrato por medio de técnicas de recubrimiento conocidas, por ejemplo por recubrimiento por rotación, inmersión, recubrimiento con cuchilla, técnicas de recubrimiento de cortinas, aplicación con brocha, pulverización, especialmente mediante pulverización electrostática, y recubrimiento con rodillo inverso, y también mediante depósito electroforético. También es posible aplicar la capa fotosensible a un soporte flexible temporal y luego transferir la capa mediante laminación al sustrato final. Ejemplos de métodos de aplicación se pueden encontrar por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ta edición, Vol. A18, pp. 491-500.

La cantidad aplicada (espesor de capa) y la naturaleza del sustrato (soporte de capa) son dependientes del campo de aplicación deseado. El rango del espesor de película seca abarca de manera general valores de aproximadamente 0.1 μm a más de 100 μm .

35 La fotosensibilidad de las composiciones de la invención varía de manera general de aproximadamente 200 nm dentro de la región NIR o IR.

Curado NIR (Cerca al Infrarrojo)

40 La radiación NIR utilizada en el proceso de acuerdo con la invención es radiación infrarroja de onda corta en el rango de longitud de onda de aproximadamente 750 nm a aproximadamente 1500 nm, preferiblemente 750 nm a 1200 nm. Las fuentes de radiación para radiación NIR incluyen, por ejemplo, emisores de radiación NIR convencionales, que están comercialmente disponibles (por ejemplo, de Adphos).

Curado IR

45 La radiación IR utilizada en el proceso de acuerdo con la invención es radiación de ondas media en el rango de longitud de onda de aproximadamente 1500 nm a aproximadamente 3000 nm y/o radiación infrarroja de onda grande en el rango de longitud de onda por encima de 3000 nm. Los emisores de radiación IR de este tipo son comercialmente disponibles (por ejemplo, de Heraeus).

Curado UV

50 La etapa de curado fotoquímico se lleva a cabo usualmente utilizando luz de longitud de onda de aproximadamente 200 nm a aproximadamente 600 nm, especialmente de 200 a 450 nm. Como fuentes de luz se utilizan un gran número de la mayor parte de tipos variados. Son adecuadas las fuentes de punto y proyectores planiformes (alfombra luminosa). Ejemplos son: lámparas de arco de carbono, lámparas de arco de xenón, lámparas de mercurio

de presión baja, media y alta, opcionalmente dopadas con haluros de metal (lámparas de haluro de metal), lámparas de vapor- metal excitadas por microondas, lámparas excimer, tubos fluorescentes súper actínicos, lámparas fluorescentes, lámparas de filamentos de argón, lámparas de destello electrónico, luces fotográficas, rayos de electrón y rayos X generados por medio de sincrotrones o plasma láser.

- 5 Como ya se mencionó, el curado en el proceso de la invención puede tener lugar únicamente mediante exposición a la radiación electromagnética. Sin embargo, dependiendo de la composición de la formulación que se va a curar, es ventajoso el curado térmico antes, durante o después de irradiación.

10 El curado térmico tiene lugar de acuerdo con los métodos conocidos por el experto en la técnica. El curado se lleva a cabo de manera general en un horno, por ejemplo un horno de aire circulante, en una placa caliente, o mediante irradiación utilizando lámparas IR. El curado sin ayuda a temperatura ambiente es de forma similar posible, dependiendo del sistema de aglutinante utilizado. Las temperaturas de curado son de manera general de temperatura ambiente a 150° C, por ejemplo 25-150° C o 50-150° C. En el caso de los recubrimientos en polvo o recubrimientos de "cubierta de bobina", las temperaturas de curado también pueden ser mayores, por ejemplo hasta 350° C.

15 La invención también se relaciona con un método para producir una superficie durable resistente a rayones, en donde una composición que contiene un compuesto etilénicamente insaturado con un aminoacrilato y también contiene un fotoiniciador de la fórmula I, II o III, se aplica a un soporte; y el curado de la formulación se lleva a cabo únicamente mediante irradiación con radiación electromagnética de una longitud de onda que varía de 200 nm dentro de la región NIR o IR, o mediante irradiación con radiación electromagnética y la acción anterior, simultánea y/o posterior del calor.

La invención también se relaciona con el uso de la composición descrita anteriormente y con un proceso para la producción de recubrimientos de superficie pigmentos o no pigmentados, recubrimientos de sobreimpresión, formulaciones para tintas de impresión, tintas de chorro de tinta, recubrimientos en polvo, capas finas (recubrimientos en gel), materiales compuestos o recubrimientos de cable de fibra de vidrio.

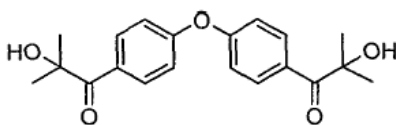
- 25 La invención de manera similar se relaciona con un sustrato de recubrimiento que se ha recubierto sobre por lo menos una superficie con una composición como se describió anteriormente.

Los siguientes Ejemplos ilustran adicionalmente la invención:

Ejemplo 1

Preparación de 2-hidroxi-1-(4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil)-2-metil-propan-1-ona

30



1) Reacción Friedel-Crafts

35 Se combinan 221.3 g (1.3 mol) de éter difenilo, 318.6 g (2.99 mol) de cloruro de ácido isobutírico y 300 ml de clorobenceno y se enfrían de 5 a 0° C utilizando un baño de hielo. Luego se agregan 416.0 g (3.12 mol) de cloruro de aluminio en porciones pequeñas, en el transcurso de aproximadamente cuatro horas, a una temperatura interna de 5 a 0° C. Se desprende gas HCl. La agitación a una temperatura interna de 0 a 5° C luego se lleva a cabo durante aproximadamente 2 horas. Al final de este periodo se disuelve todo el cloruro de aluminio. La mezcla de reacción roja oscura se vierte posteriormente en hielo y agua y se extrae mediante agitación. Las dos fases se separan en un embudo de separación. La fase orgánica se lava con agua y luego se concentra a aproximadamente 40 60° C y aproximadamente 25 mbar utilizando un evaporador rotatorio al vacío. Se obtienen 436 g de un líquido amarillento que se cristaliza durante la noche. El producto crudo, bis[4-(2-metil-propionil)-fenil] éter, se funde a aproximadamente 40-41 °C. Este todavía contiene clorobenceno. Se utiliza en la siguiente reacción sin ser purificado adicionalmente.

2) Cloración de enol

- 45 Se disuelven 218 g (0.65 mmol tq) del producto crudo bis[4-(2-metil-propionil)-fenil] éter de la reacción Friedel-Crafts en 300 ml de ácido acético glacial y se calienta de 55 a 60°C utilizando un baño de aceite. Luego, de 55 a 60° C y

mientras se agita bien, 92.2 g (1.3 mol) de gas de cloro se introducen a través de una frita de vidrio, relativamente rápidamente para empezar con y solo lentamente al final. La duración de la introducción es aproximadamente 6 horas. El líquido amarillento se concentra utilizando un evaporador rotatorio al vacío. Se obtienen 249.5 g de aceite amarillento que se cristaliza durante la noche. El producto crudo, bis[4-(2-cloro-2-metilpropionil)-fenil] éter, se funde a aproximadamente 90-92° C. Este todavía contiene ácido acético glacial. Se utiliza en la siguiente reacción sin ser purificado adicionalmente.

3) Hidrólisis

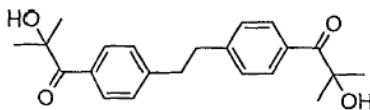
Se combinan 208.0 g (1.56 mol) de 30 % de NaOH y 208 ml de agua desionizada y 205.7 g de metanol. La temperatura se eleva a aproximadamente 36° C. La mezcla luego se calienta a 50° C utilizando un baño de aceite. Mientras se agita bien, 249.5 g (0.65 mol tq) del producto crudo bis[4-(2-cloro-2-metil-propionil)-fenil] éter de la reacción de cloración, se disuelve mientras se calienta con 230 ml de tolueno y con 102.8 g de metanol, luego se agregan en forma de gotas en el transcurso de aproximadamente una hora. La temperatura interna lentamente se eleva a 55-60° C. La mezcla alcalina (aproximadamente pH 12) luego se agita durante aproximadamente de dos a tres horas a 55-60° C. La conversión se revisa utilizando una muestra de GC y utilizando una muestra de ¹H-RMN. La mezcla luego se enfría a 50° C y se ajusta a un pH de aproximadamente 1-2 mediante la adición en forma de gotas de aproximadamente 68 g de 16 % de ácido clorhídrico. El color de la emulsión cambia de un amarillo a un amarillo fuerte. La mezcla se agita posteriormente durante aproximadamente 30-60 minutos. Cuando se completa la hidrólisis, la mezcla de reacción se vuelve neutra con una cantidad pequeña de solución de hidróxido de sodio diluida. Las dos fases se separan a aproximadamente 50° C en un embudo de separación. Se agregan 200 ml de agua a la fase orgánica, que se agita y se separa de nuevo. La fase orgánica caliente se concentra parcialmente (aproximadamente 100 ml) utilizando un evaporador rotatorio con el fin de retirar el metanol residual y agua. Luego se diluye con 660 ml de tolueno caliente. La solución se siembra a 45° C y finalmente se enfría, después de cristalización. La suspensión espesa se filtra y se lava con tolueno. Los cristales blancos, bis[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenil] éter, se secan in vacuo. Se obtienen 190.5 g de cristales blancos, que se fusionan a 97.2 - 97.6° C. En el espectro de ¹H-RMN, el producto 1,2-bis[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenil] éter es isoméricamente puro.

Análisis elemental: C₂₀H₂₂O₅

	% C		%H
calculado:	70.16	calculado:	6.48
encontrado:	69.95	encontrado:	6.47

Ejemplo 2

Preparación de 2-hidroxi-1-(4-{2-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenil]-etil}-fenil)-2-metil-propan- 1-ona



1) Reacción de Friedel-Crafts

Se combinan 18.2 g (0.1 mol) de bibencilo, 24.5 g (0.23 mol) de cloruro de ácido isobutírico y 150 g de 1,2-diclorobenceno y se enfrían de 5 a 0° C utilizando un baño de hielo. Luego se agregan 32.0 g (0.24 mol) de cloruro de aluminio en porciones pequeñas, en el transcurso de aproximadamente cuatro horas, a una temperatura interna de 5 a 0°C. Se desprende gas HCl. La agitación a una temperatura interna de 0 a 5° C luego se lleva a cabo durante aproximadamente 16 horas. Al final de este periodo se disuelve todo el cloruro de aluminio. La mezcla de reacción se vierte posteriormente en hielo y agua y se extrae mediante agitación. Las dos fases se separan en un embudo de separación. La fase orgánica se lava con agua y luego se concentra utilizando un evaporador rotatorio al vacío. Se obtienen 213.2 g de un líquido amarillento. El producto, una mezcla isomérica en la que el componente importante es 1,2-bis[4-(2-metilpropionil)-fenil]-etano, se utiliza en la siguiente reacción sin ser purificado adicionalmente. Se encuentran de acuerdo con GC y el espectro de ¹H-RMN 89 % del isómero p,p, 10 % del isómero m,p y 1 % del isómero m,m, sin el solvente 1,2-diclorobenceno.

2) Cloración de enol

Se calientan 213.2 g (0.1 mol tq) de la solución de 1,2-bis[4-(2-metil-propionil)-fenil]-etano de la reacción Friedel-Crafts de 55 a 60° C utilizando un baño de aceite. Luego, de 55 a 60° C y mientras se agita bien, se introducen 14.2 g (0.2 mol) de gas de cloro a través de una frita de vidrio, relativamente rápidamente para empezar con y solo lentamente al final. La duración de la introducción es aproximadamente 8 horas. Se obtienen 217.8 g de un líquido incoloro. El producto, una solución de 1,2- bis[4-(2-cloro-2-metil-propionil)-fenil]etano en 1,2-diclorobenceno, se utiliza en la siguiente reacción sin ser purificada adicionalmente.

3) Preparación de éter epoxi

Se enfrían 19.8 g (0.11 mol) de 30 % de solución de metanolato de sodio en metanol a 10° C. En el transcurso de aproximadamente una hora, se diluyen adicionalmente 108.9 g (0.05 mol tq) de la solución de 1,2-diclorobenceno de 1,2-bis[4-(2-cloro-2-metil-propionil)- fenil]-etano de la reacción de cloración, con 55 ml de metanol, luego se agregan en forma de gotas a esta. La suspensión se agita posteriormente durante la noche para completar la reacción y se filtra. El filtrado se concentra utilizando un evaporador rotatorio al vacío. Se obtienen 110.5 g de una solución amarillenta de 1,2-bis[4-(2-metoxi-3,3-dimetil-oxiranil)-fenil]- etano en 1,2-diclorobenceno, que se utiliza en la siguiente reacción sin ser purificada adicionalmente.

4) Hidrólisis

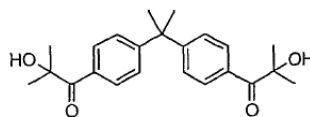
Se agregan 60 ml de dioxano y 15 ml de agua a 110.5 g (0.05 mol tq) de la solución de 1,2-diclorobenceno de 1,2-bis[4-(2-metoxi-3,3-dimetil-oxiranil)-fenil]-etano de la reacción previa y la mezcla resultante se calienta a 40° C. La solución luego se ajusta a un pH de aproximadamente 2 mediante la adición en forma de gotas de aproximadamente 1.3 g de 16 % de ácido clorhídrico y posteriormente se agita durante tres horas. La fase acuosa se separa y la fase orgánica se lava dos veces con agua. La fase orgánica se concentra utilizando un evaporador rotatorio al vacío y luego se seca bajo alto vacío. El aceite amarillo obtenido se cristaliza lentamente. Los cristales se recristalizan dos veces a partir de una cantidad pequeña de acetato de etilo. Se obtienen 5.0 g de cristales blancos, que se fusionan a 98.3 - 99.3° C. En el espectro de ¹H-RMN, el producto 1,2-bis[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenil]-etano es isoméricamente puro. Se pueden recuperar 4.4 g de cristales blancos adicionales de los licores madre.

Análisis elemental: C₂₀H₂₆O₄

	% C		%H
calculado:	74.55	calculado:	7.39
encontrado:	74.38	encontrado:	7.44

Ejemplo 3

Preparación de 2-hidroxi-1-(4-{1-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenil]-1-metil-etil]-fenil}-2-metilpropan- 1-ona



30 1) Reacción de Friedel-Crafts

Se combinan 25.0 g (0.127 mol) de 2,2-difenilpropano, 31.2 g (0.293 mol) de cloruro de ácido isobutírico y 150 ml de 1,2- diclorobenceno y se enfrían de 5 a 0° C utilizando un baño de hielo. Luego se agregan 40.8 g (0.306 mol) de cloruro de aluminio en porciones pequeñas, en el transcurso de aproximadamente cuatro horas, a una temperatura interna de 5 a 0° C. Se desprende gas HCl. La agitación a una temperatura interna de 0 a 5° C luego se lleva a cabo durante aproximadamente 20 horas. Al final de este periodo se disuelve todo el cloruro de aluminio. La mezcla de reacción marrón oscura se vierte posteriormente en hielo y agua y se extrae mediante agitación. Las dos fases se separan en un embudo de separación. La fase orgánica se lava con agua y luego se concentra a aproximadamente 60° C y se obtienen aproximadamente 25 mbar utilizando un evaporador rotatorio al vacío. 58.3 g de un aceite rojo oscuro. El producto, una mezcla isomérica en la que el componente importante es 2,2-bis[4-(2-metil-propionil)-fenil]-propano, se utiliza en la siguiente reacción sin ser purificado adicionalmente. Se encuentran de acuerdo con GC y el espectro de ¹H-RMN 89 % del isómero p,p, 10 % del isómero m,p y 1 % del isómero m,m, sin el solvente 1,2-diclorobenceno.

2) Bromación de enol

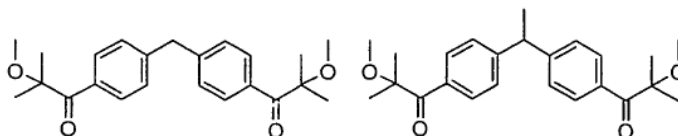
Se diluyen 54.9 g (0.12 mol tq) de la solución de 2,2-bis[4-(2-metil-propionil)-fenil]-propano de la reacción Friedel-Crafts con 150 ml de clorobenceno, y se agrega 0.1 g de ácido clorosulfónico. Posteriormente, se agregan lentamente 38.4 g (0.12 mol) de bromo, diluido con 30 ml de clorobenceno, en forma de gotas a temperatura ambiente. La solución luego se agita durante la noche y luego se concentra a aproximadamente 60° C y aproximadamente 25 mbar utilizando un evaporador rotatorio al vacío. Se obtienen 87.5 g de un aceite rojo oscuro. El producto, una solución de una mezcla isomérica en 1,2-diclorobenceno en la que el componente importante es 2,2-bis[4-(2-bromo-2-metil-propionil)-fenil]-propano, se utiliza en la siguiente reacción sin ser purificado adicionalmente.

3) Hidrólisis

Se combinan 36.8 g (0.276 mol) de 30 % de NaOH y 40 g de agua desionizada y 40 g de metanol y luego se calientan a 55° C utilizando un baño de aceite. Mientras se agita bien, 83.9 g (0.115 mol tq) del producto crudo 2,2-bis[4-(2-bromo-2-metil-propionil)-fenil]-propano de la reacción de bromación, diluido con 60 g de tolueno y con 20 g de metanol, luego se agregan en forma de gotas en el transcurso de aproximadamente una hora. La mezcla alcalina (aproximadamente pH 12) luego se agita durante aproximadamente una hora a 55-60° C. La conversión se revisa utilizando una muestra de ¹H-RMN. La mezcla luego se enfría a 30° C y se ajusta a un pH de aproximadamente 1-2 mediante la adición en forma de gotas de aproximadamente 13.3 g de 16 % de ácido clorhídrico. La mezcla se agita posteriormente durante aproximadamente 45 minutos. Cuando se completa la hidrólisis, la mezcla de reacción se vuelve neutra con una cantidad pequeña de solución de hidróxido de sodio diluida. Las dos fases se separan en un embudo de separación. La fase orgánica se extrae con 200 ml de agua y luego se concentra utilizando un evaporador rotatorio al vacío. Se obtienen 55 g de un aceite color oscuro. El aceite se diluye con una cantidad pequeña de acetato de etilo y se purifica mediante cromatografía de destello en gel de sílice de Merck 60 (0.040 - 0.063 mm). Una mezcla 1:4 de acetato de etilo: se utiliza hexano como el eluyente. Se aíslan 33.0 g de cristales amarillos como la fracción principal. Los cristales se someten a cromatografía y luego se vuelven a cristalizar a partir de 32 g de tolueno. Se obtienen 23.6 g de cristales débilmente amarillentos que se fusionan a 95.9-97.3° C. En el espectro de ¹H-RMN, el producto 2,2-bis[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenil]-propano es isoméricamente puro.

Ejemplo 4

Preparación de una mezcla de 2-metoxi-1-(4-{1-[4-(2-metoxi-2-metil-propionil)-fenil]-etil}-fenil)-2-metil- propan-1-ona y 2-metoxi-1-(4-[4-(2-metoxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil)-2-metil-propan- 1-ona



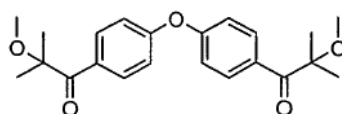
Se disuelven 97.5 g (0.272 mol) de bis[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenil]-metano (mezcla isomérica con agua de cristalización) en 150 ml de dimetil sulfóxido. Se agregan 154.5 g (1.088 mol) de yoduro de metilo a esta solución. La solución resultante se agrega rápidamente en forma de gotas a 850 ml de dimetil sulfóxido. Simultáneamente, se agregan 72.6 g (0.544 mol) de 30 % de NaOH en forma de gotas. La temperatura se mantiene a 16-20° C. La solución se torna azul y tiene un pH de 7-8. Se agregan 72.6 g adicionales (0.544 mol) de 30 % de NaOH en forma de gotas a esta solución, al final de lo cual el pH es aproximadamente 10. La suspensión resultante se vierte en hielo y éter de dietilo, se diluye con 200 ml de tolueno y se agita. La fase acuosa se separa y se extrae con 100 ml de tolueno. La fase orgánica se lava con agua y luego se concentra utilizando un evaporador rotatorio al vacío. Se obtienen 97.2 g de aceite, que de acuerdo con el espectro de ¹H-RMN y TLC es una mezcla. La mezcla se purifica sobre una columna en gel de sílice. Se utiliza una mezcla 1:4 de acetato de etilo: hexano como el eluyente. Las fracciones obtenidas se revisan mediante un espectro de ¹H-RMN y TLC. La fracción principal empieza a cristalizar. Los cristales se recristalizan a partir de hexano. Se obtienen 17.5 g de cristales blancos que se fusionan a 56.2-58.4° C. En el espectro de ¹H-RMN, el producto se identifica como 1,1-bis[4-(2-metoxi-2-metil-propionil)-fenil]-etano en forma isoméricamente pura. La siguiente fracción es una mezcla y se cristaliza en la siembra. Los cristales se recristalizan a partir de hexano. Se obtienen 9.9 g de cristales blancos que se fusionan a 56.1-57.5° C. En el espectro de ¹H-RMN, el producto de nuevo se identifica como 1,1-bis[4-(2-metoxi-2-metil-propionil)-fenil]-etano. Los licores madre concentrados, 13.7 g de un aceite amarillento, prueba de acuerdo con TLC y el espectro de ¹H-RMN estar en la forma de una mezcla de bis[4-(2-metoxi-2-metil-propionil)-fenil]- metano y 1,1-bis[4-(2-metoxi-2-metil-propionil)-fenil]-etano en una relación de aproximadamente 60 % a 40 %.

Análisis elemental: C₂₄H₃₀O₄

	% C		%H
calculado:	75.36	calculado:	7.91
encontrado:	75.09	encontrado:	7.98

Ejemplo 5

Preparación de 2-metoxi-1-{4-[4-(2-metoxi-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona



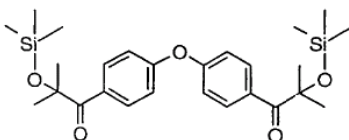
- 5 Se disuelven 89.0 g (0.26 mol) de bis[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenil] éter en 300 ml de dimetil sulfóxido. Se agregan a esta solución 147.6 g (1.04 mol) de yoduro de metilo. La solución resultante se agrega rápidamente en forma de gotas a 750 ml de dimetil sulfóxido. Simultáneamente, se agregan en forma de gotas 69.3 g (0.52 mol) de 30 % de NaOH. La temperatura se mantiene a 16-20° C. La solución se torna amarilla y tiene un pH de 7-8. Se agregan en forma de gotas 69.3 g adicionales (0.52 mol) de 30 % de NaOH a esta solución, al final de lo cual el pH es aproximadamente 11. La suspensión resultante se vierte en hielo y éter de dietilo, se diluye con 200 ml de tolueno y se agita. La fase acuosa se separa y se extrae con 100 ml de tolueno. La fase orgánica se lava con agua y luego se concentra utilizando un evaporador rotatorio al vacío. Se obtienen 96 g de un aceite naranja, que de acuerdo con TLC es una mezcla. La mezcla se purifica sobre una columna en gel de sílice. Se utiliza una mezcla 1:4 de acetato de etilo: hexano como el eluyente. Las fracciones obtenidas se revisan mediante un espectro de ¹H-RMN y TLC. Se obtienen 61.3 g de aceite amarillento como la fracción principal. El aceite lentamente empieza a cristalizar cuando se enfría. Los cristales se recristalizan dos veces a partir de una cantidad pequeña de hexano. Se obtienen 43.9 g de cristales blancos que se fusionan a 54-56° C. En el espectro de ¹H-RMN, el producto se identifica como bis[4-(2-metoxi-2-metil-propionil)-fenil] éter.

Análisis elemental: C₂₂H₂₆O₅

	% C		%H
calculado:	71.33	calculado:	7.07
encontrado:	71.37	encontrado:	7.13

Ejemplo 6

- 20 Preparación de 2-metil-1-{4-[4-(2-metil-2-trimetilsilaniloxi-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-trimetilsilaniloxi- propan-1-ona



- 25 Se disuelven 17.12 g (0.050 mol) de bis[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenil] éter en 300 ml de cloruro de metileno. Se agregan 4-dimetilaminopiridina con la punta de una espátula y luego 6.46 g (0.040 mol) de hexametildisilazano de Fluka. Luego se agregan 4.35 g (0.040 mol) de clorotrimetilsilano de Fluka en forma de gotas a temperatura ambiente en el transcurso de 15 minutos. La suspensión se agita posteriormente durante 2 horas y se filtra. El filtrado se concentra utilizando un evaporador rotatorio al vacío. El aceite se purifica sobre una columna en gel de sílice por medio de cromatografía flash. Se utiliza una mezcla 1:9 de acetato de etilo: hexano como el eluyente. Se obtienen 23.3 g de aceite. En el espectro de ¹H-RMN, el producto se identifica como bis [4-(2-trimetilsilaniloxi-2-metil-propionil)-fenil] éter.

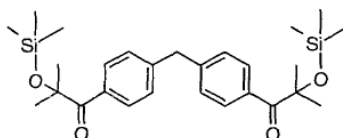
ES 2 394 202 T3

Análisis elemental: C₂₆H₃₈O₅Si₂

	% C		%H
calculado:	64.16	calculado:	7.87
encontrado:	64.27	encontrado:	7.81

Ejemplo 7

Preparación de 2-metil-1-{4-[4-(2-metil-2-trimetilsilaniloxi-propionil)-bencil]-fenil}-2-trimetilsilaniloxi- propan-1-ona



- 5 Se disuelven 17.92 g (0.050 mol) de bis[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenil]-metano en 300 ml de cloruro de metileno. Se agregan 4-dimetilaminopiridina con la punta de una espátula y luego 12.92 g (0.080 mol) de hexametildisilazano de Fluka. Luego se agregan en forma de gotas 8.70 g (0.080 mol) de clorotrimetilsilano de Fluka a temperatura ambiente en el transcurso de 15 minutos. La suspensión se agita posteriormente durante 2 horas y se filtra. El filtrado se concentra utilizando un evaporador rotatorio al vacío. Permanece 25.4 g de aceite. El aceite se purifica sobre una columna en gel de sílice por medio de cromatografía flash. Se utiliza una mezcla 1:9 de acetato de etilo: hexano como el eluyente. Se obtienen 18.0 g de cristales blancos que se fusionan a 52-54° C. En el espectro de ¹H-RMN, el producto se identifica como bis[4-(2-trimetilsilaniloxi-2-metil-propionil)- fenil]-metano.
- 10

Análisis elemental: C₂₇H₄₀O₄Si₂

	% C		%H
calculado:	66.90	calculado:	8.32
encontrado:	66.93	encontrado:	8.49

Ejemplos de Aplicación

Ejemplo A1: Formulación de recubrimiento de sobreimpresión con aminoacrilato

Componente	% en peso
Ebecryl 605 (epoxiacrilato de bisfenol A, diluido con 25 % de TPGDA (UCB))	30.0
Ebecryl 7100 (aminoacrilato (UCB))	10.0
Ebecryl 40 (tetraacrilato etoxilato de pentaeritritol (UCB))	5.0
OTA 480 (triacrilato propoxilato de glicerol (UCB))	30.0
TPGDA (diacrilato tripropilenglicol)	24.0
Ebecryl 1360 (acrilato de silicona)	0.5
Dow Corning 57 (aditivo de silicona, mejorador de flujo)	0.5
Σ	100.0

- 15 En cada caso se utiliza un peso de 0.6 g de fotoiniciador por 10 g de la formulación.

ES 2 394 202 T3

Aparato de exposición a UV (IST):

2 lámparas de mercurio de presión media, cada de una de 120 W/cm y cada una tiene un espejo vaporizado con óxido de metal. Cinta transportadora de velocidad variable.

Índice de curado:

- 5 Determinación de la resistencia a la limpieza de los recubrimientos claros curados, datos en la velocidad de la cinta transportadora m/min del aparato de exposición a UV; espesor de la capa 6 µm (aparato de escalpelo Erichson) aplicado a cartón.

Brillo:

- 10 Medición del brillo 2 horas después de curado en una velocidad de cinta transportadora del aparato de exposición a UV de 10 m/min; espesor de capa 100 µm (escalpelo manual) aplicado a paneles de aglomerado con recubrimiento blanco. El ángulo de medición en la medición de brillo es 20°.

Evaluación de olor:

- 15 Curado de los recubrimientos claros en un índice de curado predeterminado a una velocidad de cinta de 30 m/min. Espesor de capa: 6 µm aplicado a lámina de aluminio. Evaluación: 0 = sin olor, 1 = muy débil, 2 = débil, 3 = distinto, 4 = fuerte, 5 = muy fuerte. Olor inherente del sustrato:

1. Evaluación de la resistencia al solvente:

Espesor de capa: 6 µm aplicado a cartón. Curar a una velocidad de cinta transportadora del aparato de exposición a UV de 30 m/min. Las muestras se frotan con una pieza pequeña de fieltro impregnado con acetona (50 "frotaciones dobles"). Evaluación: 0 = sin daño, 1 = muy ligero, 2 = ligero, 3 = claro, 4 = significativo, 5 = muy significativo.

- 20 Tabla 1: Formulación de recubrimiento de sobreimpresión con aminoacrilato

Ejemplo fotoiniciador	de	Índice de curado [m/min]	Brillo [%]	Evaluación de olor	Evaluación de resistencia al solvente
Ejemplo 1		140	87	3	0-1
Ejemplo 2		120	85	2	1
Ejemplo 3		90	87	2	1
Ejemplo 4		100	86	2	0-1
Ejemplo 5		120	87	2	1
Darocur 1173		70	85	3	1-2
Irgacure 184		50	86	3	2

La Tabla 1 muestra buen índice de curado de los fotoiniciadores de acuerdo con la invención.

Darocur 1173: 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona (Ciba)

Irgacure 184: (1-hidroxi-ciclohexil)-fenil-cetona (Ciba)

Ejemplo A2

Formulación de recubrimiento de sobreimpresión sin aminoacrilato

Componente	% en peso
Ebecryl 605	35.0
Ebecryl 40	10.0
OTA 480	30.0
TPGDA	24.0
Ebecryl 1360	0.5
Dow Corning 57	0.5
Σ	100.0

Tabla 2:

Ejemplo de fotoiniciador	Índice de curado [m/min]	Brillo [%]	Evaluación de olor	Evaluación de resistencia al solvente
Ejemplo 1	70	87	3	0-1
Ejemplo 2	60	85	2	0-1
Ejemplo 3	40	87	3	0-1
Ejemplo 4	60	86	2	0-1
Ejemplo 5	60	87	2	0
Darocur 1173	30	85	3	1-2
Irgacure 184	20	86	3	2

Ejemplo A3

5 Formulación de tinta azul para impresión flexográfica

Componente	% en peso
IRR 440 (acrilato oligomérico como resina base para tinta de impresión flexográfica (UCB))	26.9
OTA 480 (un triacrilato propoxilato de glicerol (UCB))	19.0
Ebecryl 645 (epoxiacrilato de bisfenol A modificado, diluido con 25 % de TPGDA (UCB))	18.0
1,6-hexanodiol diacrilato	13.0
Ebecryl 220 (acrilato de uretano aromático hexafuncional (UCB))	10.0

ES 2 394 202 T3

Componente	% en peso
Ebecryl 168 (metacrilato ácido, agente adhesivo)	1.3
Dow Corning 57 (aditivo de silicona, agente de flujo)	0.7
Irgalite Blue GLO (ftalocianuro de cobre (β) (Ciba))	11.1
Σ	100.0

Aparato de exposición a UV (IST):

1 lámpara de mercurio de presión media, 120 W/cm, cinta transportadora de velocidad variable

Sustrato: película PE blanca (75 μ m)

Aplicación: Estructura de prueba, 1.38 g/m², corresponde a una densidad óptica def 1.45

Propiedades probadas:

- 5 a través de curado (TC), curado de superficie (SF), prueba de uña (Nail), adhesión (prueba de cinta (AD)), solubilidad (SO).

Tabla 3

Fotoiniciador	Con. %	...m/min Hg 1x120 W/cm (IST)					
		TC	Nail	AD	SF	SO	Comentarios
Irgacure 369	5.0	40	+/-	+	80	+	
	7.0	140	+/-	+	200	+	
Irgacure 907+ 5.0 Speedcure ITX	5.0	50	+/-	+	70	+	
	0.5						
Irgacure 907+ 7.0 Speedcure ITX	7.0	100	+/-	+	140	+	
	0.5						

ES 2 394 202 T3

(continuación)

Irgacure 1300	5.0	20-	-	+	20-	+	
	7.0	50	-	+	70	+	
Ejemplo 1	5.0	100	+/-	+	100	+	
	7.0	190	+/-	+	180	+	
Ejemplo 5	5.0	40	+/-	+	60	+	
	7.0	120	+/-	+	130	+	
Ejemplo 2	5.0	80	+/-	+	100	+	
	7.0	110	+/-	+	100	+/-	+ a 45°/- a 25° C
Ejemplo 4	5.0	80	+/-	+	90	+	
	7.0	110	+/-	+	110	+	
Irgacure 369: 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butanona-1 (Ciba) Irgacure 907: 2-metil-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona (Ciba) Irgacure 1300: 30 % de Irgacure 369 + 70 % de 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona (IRGACURE 651) Speedcure ITX: isopropil tioxantona (QUANTACURE ITX, Great Lakes Fine Chemicals LTD., Cheshire, Inglaterra)							

Ejemplo A4

Formulación de recubrimiento en polvo

Componente	% en peso
Uracross P3125 (resina de poliéster insaturada de DSM)	76.5
Uracross P3307 (resina de poliuretano vinyl éter de DSM)	20
Worlee add 902 (agente de flujo de Worlée Chemie)	0.5
Resiflow PV5 (agente de flujo de Worlée Chemie)	1.0
Fotoiniciador	2.0
Σ	100.0

5 Extrudido a 70° C (prisma T6 de extrusor de tornillo gemelo 16)

ES 2 394 202 T3

El recubrimiento de polvo claro se aplica a paneles de aglomerado con recubrimiento blanco y a vidrios, (pistola turbo Wagner); Espesor de capa: 75+/-5 µm Las muestras de recubrimiento se fusionan bajo una lámpara IR (2 min., 140° C) y se curan. Aparato de exposición a UV (IST):

Lámparas dopadas con Hg y Fe, cada 240 W/cm,

- 5 Cinta transportadora de velocidad variable (índice de curado: 10, 20 o 40 m/min)

Procedimiento de prueba:

Dureza de péndulo König de acuerdo con DIN 53157.

La medición se lleva a cabo inmediatamente después de curado (0 h) y después de 24 h.

Prueba Blister de metil etil cetona.

- 10 Se mide el tiempo que toma en empezar el levantamiento del recubrimiento.

Prueba de enjuague de metil etil cetona: se mide la pérdida de porcentaje en peso.

Amarillamiento: El valor b* se determina inmediatamente después de curado

Tabla 4

Fotoiniciador	Índice de curado m/min	Dureza de péndulo (seg)		Prueba blister MEK (min)		Prueba de enjuague MEK %	Valor b*
		0 h	24 h	0 h	24 h	0 h	0 h
Irgacure 184	10	132	146	33	35	1.4	1.1
	20	125	137	28	28	0.2	
	40	115	126	15	14	-0.7	
Ejemplo 1	10	90	120	20	29	0.9	2.2
	20	88	113	16	17	1	1.8
	40	78	106	08	10	-1.2	0.8

15 **Ejemplo A5**

Formulación de prueba de chorro de tinta UV

Se prepara un concentrado de pigmento en un molino de esferas utilizando las materias primas mostradas en la Tabla 5. Se mezclan 15 partes del concentrado de pigmento con 79.50 partes del diluyente reactivo (Viajet 400, UCB), 0.40 partes de igualador (DOW Corning 57, DOW Corning), y 6 o 8 partes del fotoiniciador, para dar la tinta final.

20

Tabla 5. Composición del concentrado de pigmento

Materia prima	Partes
Viajet 100 (UCB)	78.45
Irgalite Blue GLO (Ciba)	20.00
Florstab UV1 (Kromachem)	1.00
Solsperse 5000 (Avecia)	0.55
Viajet 100 es un vehículo de trituración de pigmento con 100 % de sólidos, único para uso en la producción de concentrados de pigmento para tintas de chorro de tinta UV.	
Florstab es un estabilizador enlatado para sistemas de curado UV	

Desempeño de curado de las formulaciones de prueba para chorro de tinta UV

5 Las tintas se aplican a papel metalizado utilizando un K-bar de 12 µm. Luego de exposición a la luz UV de 2 lámparas de mercurio de presión media (120 W/cm cada una), se prueba el curado de la superficie de las tintas (prueba de frotación en seco con papel seda). La velocidad de curado corresponde a la velocidad máxima de la cinta transportadora de la unidad de curado UV, en la que la tinta se cura completamente y está seco al tacto. Se muestran los datos observados en la Tabla 6.

Tabla 6. Velocidad de curado de las formulaciones de prueba de chorro de tinta UV

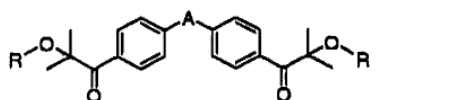
Fotoiniciador	Velocidad de curado [m/min]	
	6%	8%
Irgacure 369	20	30
Irgacure 907/ITX (4:1)	20	30
Ejemplo 1	30	50

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende

(A) un compuesto etilénicamente insaturado que contiene por lo menos un aminoacrilato,

(B) un fotoiniciador de la fórmula I

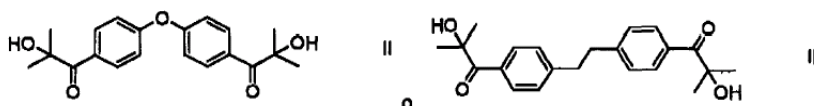


5 en donde

A es -O-, -CH₂-, -CH(CH₃)- o -C(CH₃)₂-, y

R es metilo o trimetilsililo, y R puede ser adicionalmente hidrógeno cuando A es simultáneamente el grupo -C(CH₃)₂-;

o un fotoiniciador de la fórmula II o III



10

(C) aditivos o aglutinantes opcionalmente adicionales,

(D) fotoiniciadores o co-iniciadores opcionalmente adicionales.

2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 en donde A es -O-, -CH₂- o -OH(CH₃)-, y R es metilo.

15 3. Un proceso para la producción de una superficie durable resistente a los rayones, en donde una composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 se aplica a un soporte, y el curado de la formulación se lleva a cabo únicamente mediante irradiación con radiación electromagnética de una longitud de onda que varía de 200 nm dentro de la región NIR o IR, o mediante irradiación con radiación electromagnética y acción de calor previa, simultánea y/o posterior.

20 4. Uso de una composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en la producción de recubrimientos de superficie pigmentados o no pigmentados, recubrimientos de sobreimpresión, formulaciones para tintas de impresión, recubrimientos en polvo, tintas de chorro de tinta, capas finas (recubrimientos en gel), materiales compuestos o recubrimientos de cable de fibra de vidrio,

5. Un sustrato que se ha recubierto sobre por lo menos una superficie con una composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2.