

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 449 875**

51 Int. Cl.:

C07D 335/16 (2006.01)

C07D 401/12 (2006.01)

C07D 409/12 (2006.01)

C08K 5/45 (2006.01)

C09D 11/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2010 E 10713978 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2013 EP 2424855**

54 Título: **Nuevos fotoiniciadores**

30 Prioridad:

30.04.2009 EP 09159156

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

21.03.2014

73 Titular/es:

**SIEGWERK DRUCKFARBEN AG & CO. KGAA
(100.0%)
Alfred-Keller-Strasse 55
53721 Siegburg , DE**

72 Inventor/es:

**NOIROT, PIERRE-ANTOINE;
MARSILLE, THIERRY;
CARNI, MATTHIEU y
CATHERIN, GILLES**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 449 875 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

La presente invención se refiere a nuevos compuestos que son útiles como fotoiniciadores en composiciones de revestimiento, preferiblemente tintas para impresión.

5 Composiciones curables por energía, tales como las composiciones curables por UV, comprenden generalmente un fotoiniciador para iniciar / mejorar la reacción de polimerización del material polimerizable, que por lo general comprende fracciones etilénicamente insaturadas. Esos fotoiniciadores deben presentar una buena actividad de curado, bajo olor y buena compatibilidad con los otros componentes de la composición de revestimiento. En particular para aplicaciones de empaqueo de alimentos, hay cada vez más requisitos legislativos que un fotoiniciador
 10 tiene que cumplir. Por otra parte, los fotoiniciadores deben estar disponibles a un costo razonable o bajo.

De acuerdo con ello, se ha llevado a cabo investigaciones en los últimos años para el desarrollo de nuevos fotoiniciadores que reúnan los requisitos anteriores. Por ejemplo, en el documento WO 03/033492, se describe una serie de fotoiniciadores.

15 El objetivo de la presente invención fue el de proporcionar nuevos fotoiniciadores que satisfagan los requisitos anteriores.

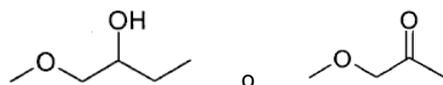
Este objetivo ha sido resuelto de acuerdo con la presente invención por medio de una serie de fotoiniciadores como se define en las reivindicaciones. En particular, la presente invención se refiere a fotoiniciadores de la fórmula (I)



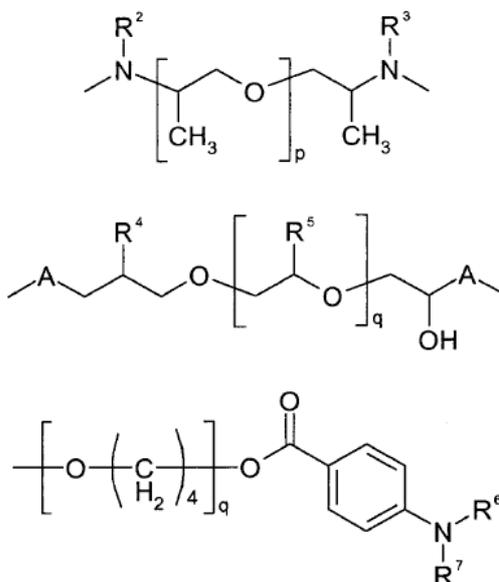
en donde

20 PI es una fracción de tioxantona que comprende opcionalmente sustituyentes adicionales además a la fracción Sp

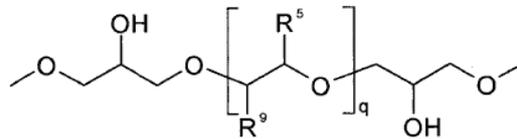
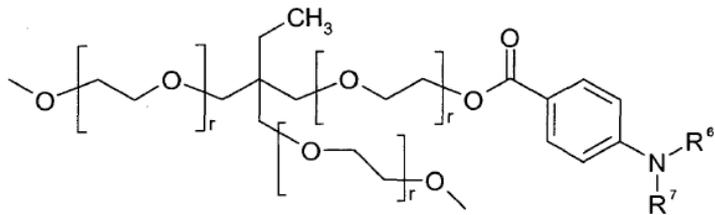
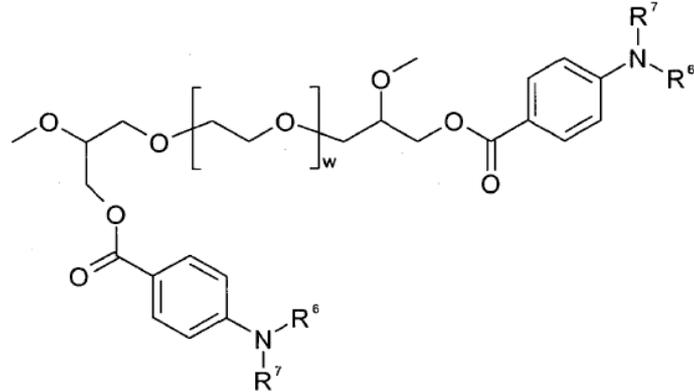
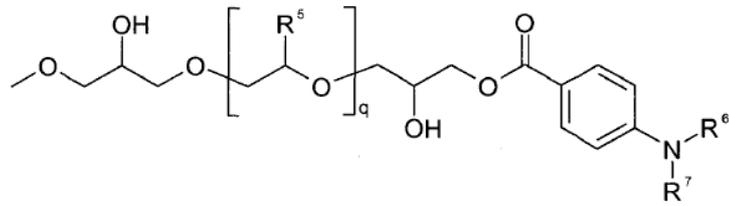
Sp es una unidad espaciadora que se selecciona del grupo que consiste de



BB es una fracción con una cadena principal seleccionada de entre el grupo que consiste de



25



en donde

- 5 R^2 y R^3 son iguales o diferentes y significan H, un residuo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono lineal o ramificado opcionalmente sustituido o un residuo acilo;
- R^4 es H o hidroxilo;
- R^5 es H o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;
- R^6 y R^7 son iguales o diferentes y significan H o un residuo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono lineal o ramificado opcionalmente sustituido;
- 10 A es NR^8 , en donde
- R^8 es H, un residuo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono lineal o ramificado opcionalmente sustituido, o un residuo alquilamina de 1 a 8 átomos de carbono opcionalmente sustituido;
- R^9 es H o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;
- p es un número entero de 1 a 10, preferiblemente de 3 a 6;
- 15 q es un número entero de 3 a 12;
- r está en el intervalo de 2 a 3;

w es un número entero de 2 a 15, preferiblemente de 3 a 10; y

n es 1 o 2.

A lo largo de la solicitud, un enlace de una fracción que no está unido a un átomo dentro de dicha fracción será entendido como un enlace que enlaza dicha fracción a una respectiva fracción diferente del fotoiniciador.

5 La presente invención divulga nuevas estructuras de fotoiniciadores. Se ha encontrado, sorprendentemente, que los nuevos compuestos de la presente invención son fotoiniciadores adecuados. Esto no podía ser previsto a partir de las enseñanzas del documento WO 03/033492 que se limita a las estructuras específicas. Por lo tanto, la presente invención ampliamente en gran medida el intervalo de compuestos que son considerados como fotoiniciadores en composiciones de revestimiento, preferiblemente tintas para impresión.

10 De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, se ha encontrado, sorprendentemente, que es también posible insertar grupos amina en la cadena principal de los fotoiniciadores, y que estos grupos amina mejoran las características de curado de los compuestos de la presente invención. Lo más preferiblemente, los grupos amina son grupos amina terciarios. De acuerdo con la presente invención, los grupos amina pueden ser parte de la cadena principal de los compuestos de la presente invención, o alternativamente, pueden ser introducidos en los compuestos como grupos laterales o de terminación.

15 De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, también se proporcionan nuevos fotoiniciadores exentos de nitrógeno que muestran también buenas características de curado y de compatibilidad. Esos fotoiniciadores sin nitrógeno comprenden grupos hidroxilo libres. Se ha encontrado sorprendentemente que esas sustancias aún muestran buenas características de curado y de compatibilidad, pero puede enlazarse además a una resina aglomerante (por ejemplo, por reacción de los grupos hidroxilo libres con grupos isocianato). Esto evita el escape de esos fotoiniciadores de la composición y por lo tanto evita un bajo olor de la composición, y reduce al mínimo el riesgo de migración fuera de la película de revestimiento.

De acuerdo con la presente invención, el PI es una tioxantona.

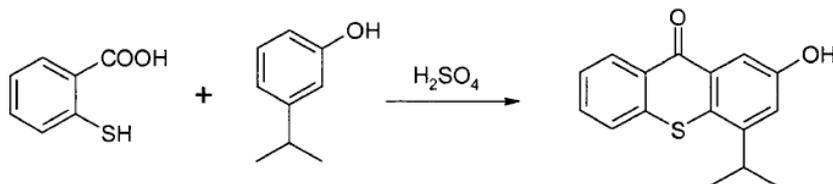
25 De acuerdo con la presente invención, se ha encontrado que la fotorreactividad de los presentes compuestos es mejor cuando la fracción de Sp que enlaza a la fracción de tioxantona a la cadena principal polimérica está en la posición 2 en el anillo de tioxantona.

30 En contraste con la enseñanza del documento WO 03/033492, se ha encontrado sorprendentemente que la fotorreactividad de la compuestos de la invención pueden mejorarse si hay al menos uno, preferiblemente uno o dos, sustituyentes adicionales, además de la fracción de la Sp, en la fracción del PI. De acuerdo con una forma de realización más preferida, se ha encontrado que un sustituyente adicional, en particular una fracción alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente una fracción metilo o isopropilo, especialmente una fracción isopropilo, en la posición 4 de la fracción de tioxantona tiene un efecto favorable.

35 Por lo tanto, de acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, la fracción del PI está sustituida con al menos uno, preferiblemente uno o dos residuos seleccionados del grupo que consiste de alquilo de 1 a 8 átomos de carbono lineal o ramificado, preferiblemente alquilo de 1 a 4 átomos de carbono lineal o ramificado, alcoxi de 1 a 8 átomos de carbono lineal o ramificado, preferiblemente alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono lineal o ramificado, o halógeno, preferiblemente Cl. El alquilo de 1 a 8 átomos de carbono lineal o ramificado, preferiblemente se prefiere particularmente el residuo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono lineal o ramificado.

40 La síntesis de tioxantonas sustituidas es conocida por una persona capacitada en el arte. Varios tioxantonas sustituidas se encuentran comercialmente disponibles.

De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, las tioxantonas sustituidas se fabrican mediante la reacción de ácido tiosalicílico (comercialmente disponible a través de, por ejemplo, Sigma Aldrich) con derivados de fenol sustituido respectivamente. Por ejemplo, la síntesis de 2-hidroxi-4-isopropiltioxantona se logra mediante la siguiente vía:

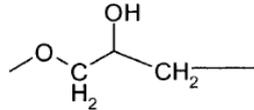


45

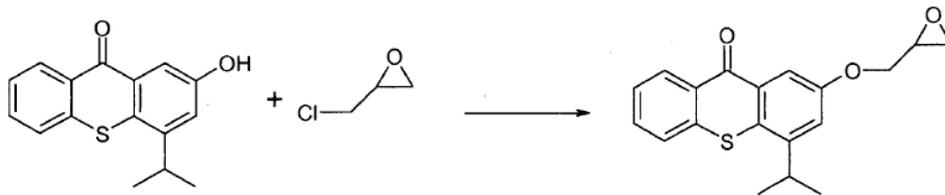
La reacción se lleva a cabo en presencia de un ácido fuerte tal como ácido sulfúrico concentrado bajo calentamiento aproximadamente a 60 - 100 °C.

Las unidades espaciadoras se pueden unir a la fracción de tioxantona o de acridona por medio de reacciones bien conocidas.

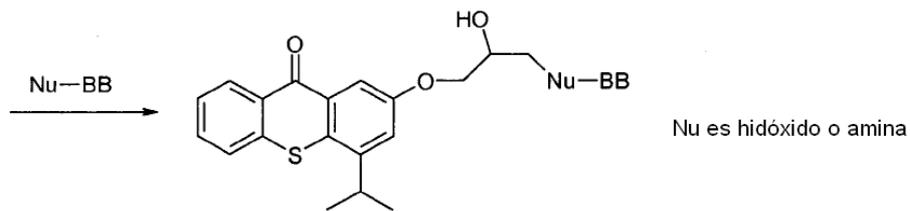
5 La unidad espaciadora



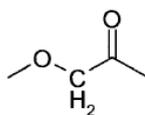
se puede formar por reacción de un derivado de 2-hidroxi tioxantona con epíclorohidrina y posterior reacción con un grupo nucleofílico (Nu) de la unidad de la cadena principal BB:



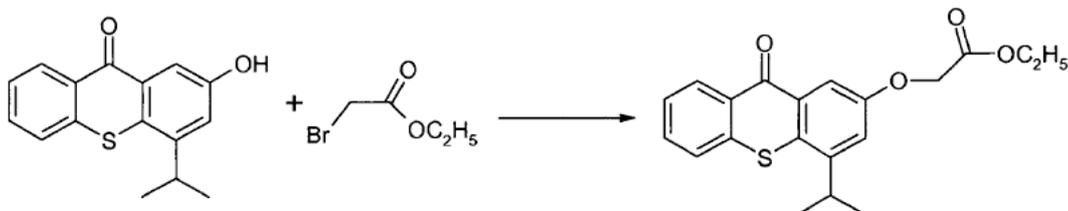
10

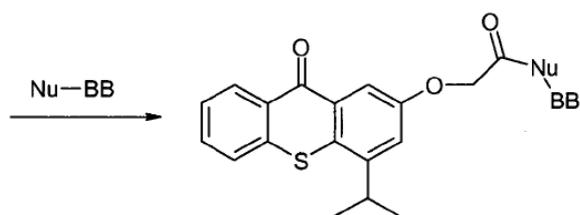


La unidad espaciadora



15 se puede preparar convenientemente por reacción de un derivado de 2-hidroxi tioxantona con un derivado de ácido halo acético, tal como éster etílico del ácido bromo acético, y posterior reacción con un grupo nucleofilo (Nu) de la unidad BB de la cadena principal:





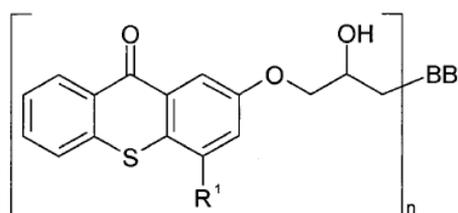
Nu es hidróxido o amina

También, la reacción entre un derivado de ácido α -halocarboxílico y un compuesto que contiene hidróxido es bien conocida. Se lleva a cabo generalmente bajo calentamiento en presencia de una base tal como hidróxido de sodio.

- 5 Como se mencionó anteriormente, de acuerdo con una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, la unidad de la cadena principal comprende al menos una fracción amina. Se ha encontrado sorprendentemente que tales compuestos son no sólo buenos fotoiniciadores, que como tal, no era previsible, sino que la inserción de tales grupos amina dio lugar a una mejora de la fotorreactividad de los compuestos.

De acuerdo con una forma de realización especialmente preferida de la presente invención, tal grupo amino es un grupo amino terciario.

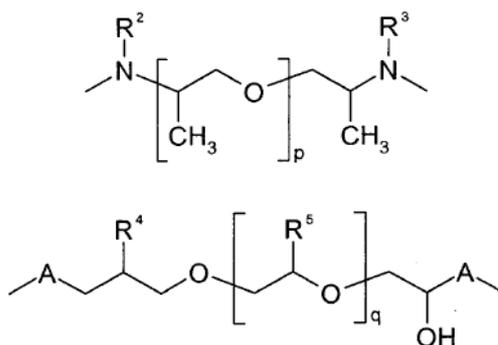
- 10 Un grupo preferido de compuestos de dicha forma de realización se caracteriza por la fórmula



en donde

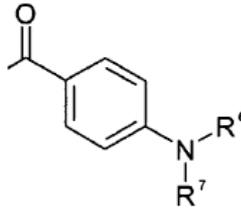
R¹ es H o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono lineal o ramificado, preferiblemente alquilo de 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, más preferiblemente CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, i-C₃H₇, n-C₄H₉, s-C₄H₉, t-C₄H₉;

- 15 BB se selecciona del grupo que consiste de



en donde

R² y R³ son iguales o diferentes y significan H o



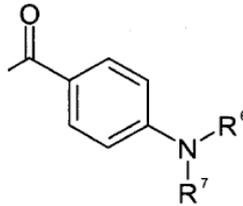
en donde

5 R^6 y R^7 son independientemente H o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono lineal o ramificado, preferiblemente alquilo de 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, más preferiblemente CH_3 , C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $i-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $s-C_4H_9$, $t-C_4H_9$; y

p es un número entero de 1 a 10, preferiblemente de 3 a 6, más preferiblemente 3 o 5;

q es un número entero de 3 a 12, preferiblemente 9;

A es NR^8 , donde R^8 es H, un residuo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono lineal o ramificado, un residuo alquilamina de 1 a 4 átomos de carbono o



10

en donde R^6 y R^7 son como se definió anteriormente;

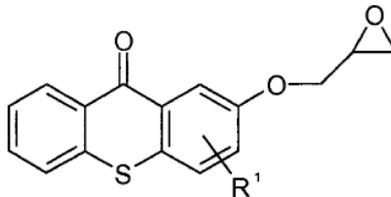
R^4 es H o hidroxilo;

R^5 es H o CH_3 ; y

n es 2.

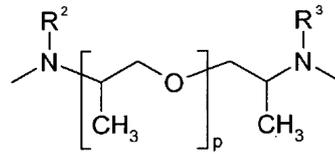
15 En este grupo de compuestos, la función amina puede estar presente tanto en la cadena principal, así como en los grupos laterales o terminales.

La unidad PI-Sp que se utiliza aquí es



cuya síntesis ha sido descrita anteriormente.

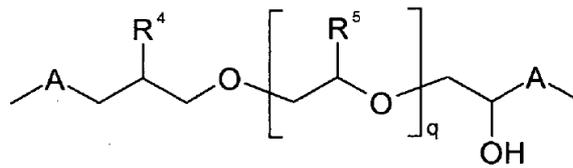
20 Las unidades de la cadena principal



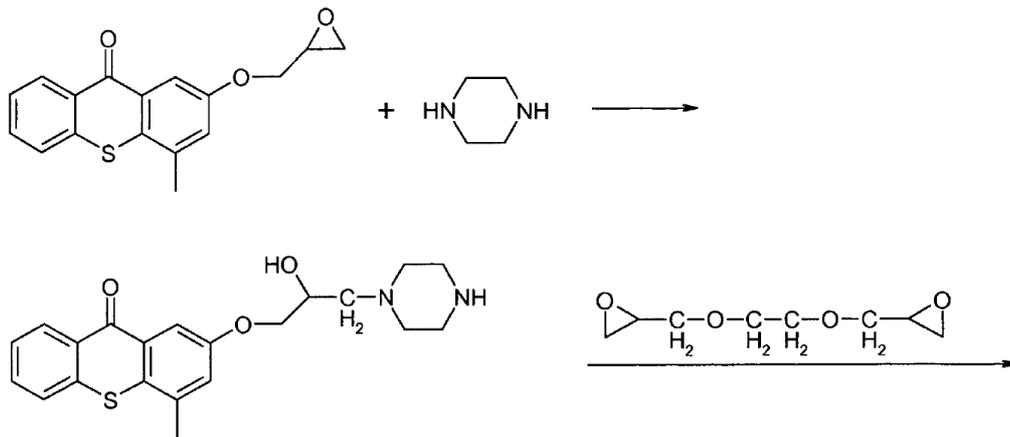
posterior

se derivan de las polioxipropilén aminas comercialmente disponibles tales como Jeffamina D230 o Jeffamina D400.

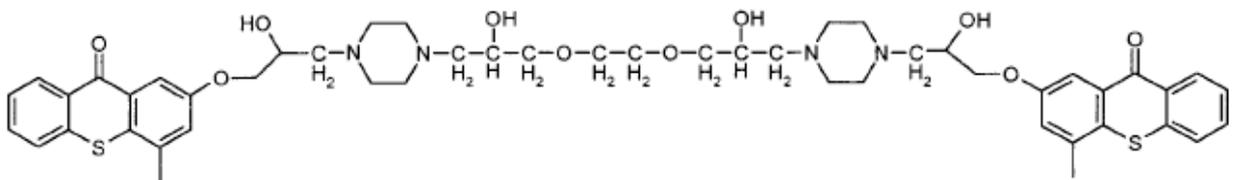
5 Las unidades de la cadena principal



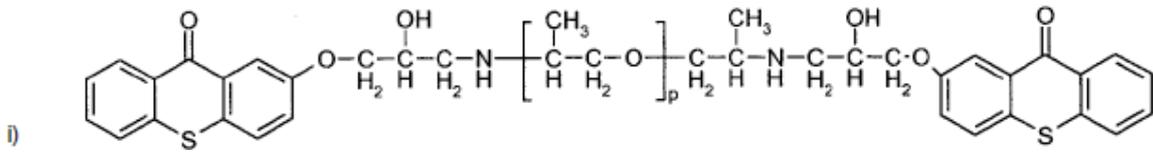
se preparan convenientemente por reacción primero de la fracción amina A con la unidad de PI-Sp, seguido por la reacción del grupo amino libre con, por ejemplo un óxido de polioxietileno, como se ejemplifica para la preparación del siguiente compuesto:



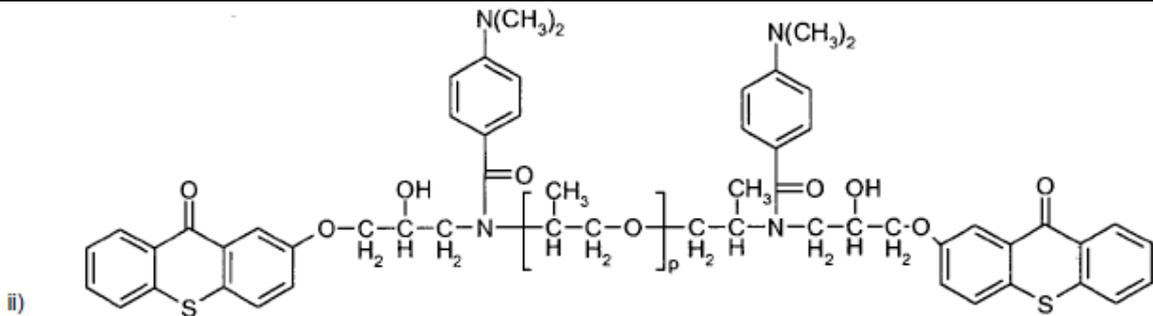
10



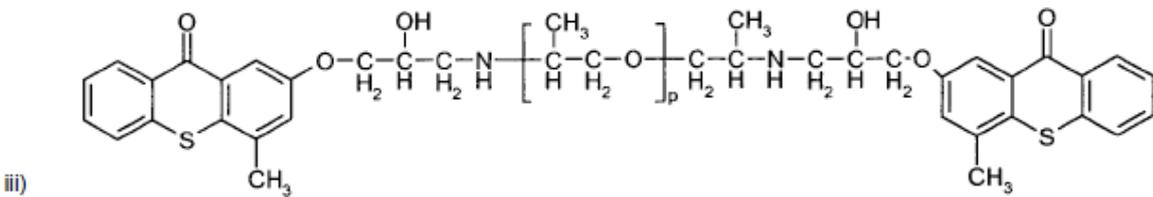
Los ejemplos preferidos de compuestos de este grupo son:



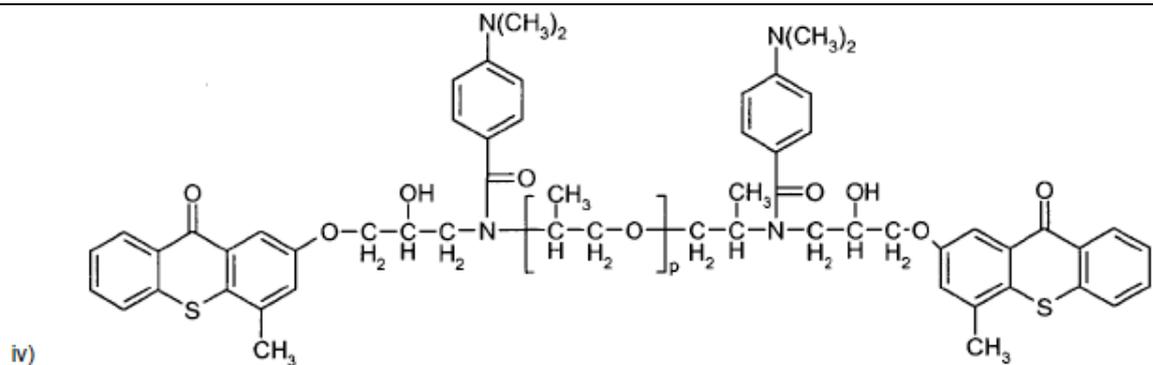
material de partida para la cadena principal: Jeffamina D230 o Jeffamina D400



material de partida para la cadena principal: Jeffamina D230

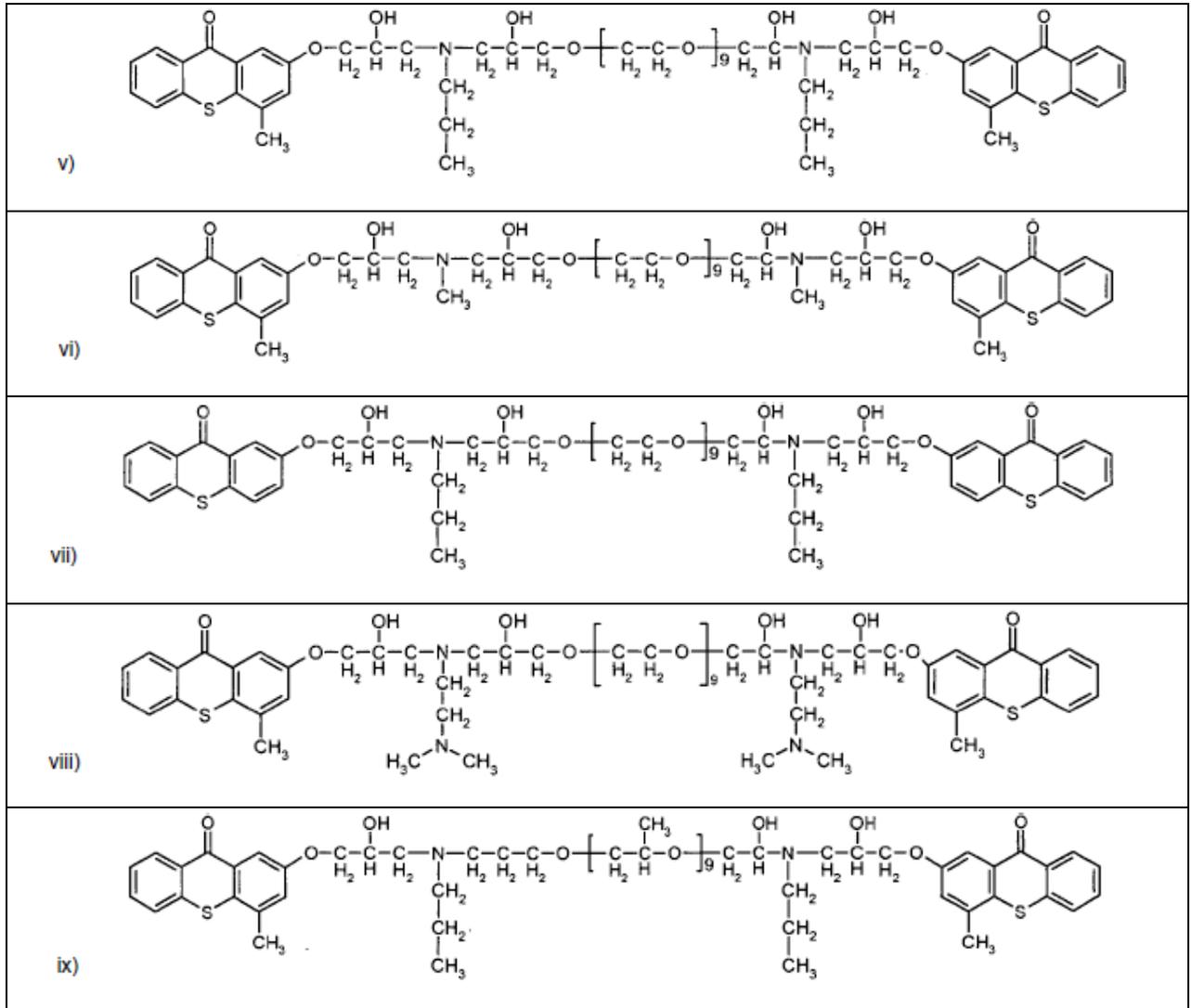


material de partida para la cadena principal: Jeffamina D400

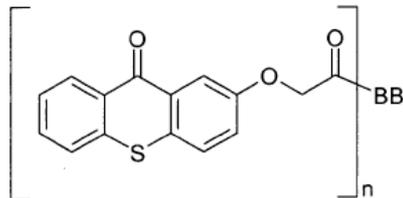


material de partida para la cadena principal: Jeffamina D230

(continuación)

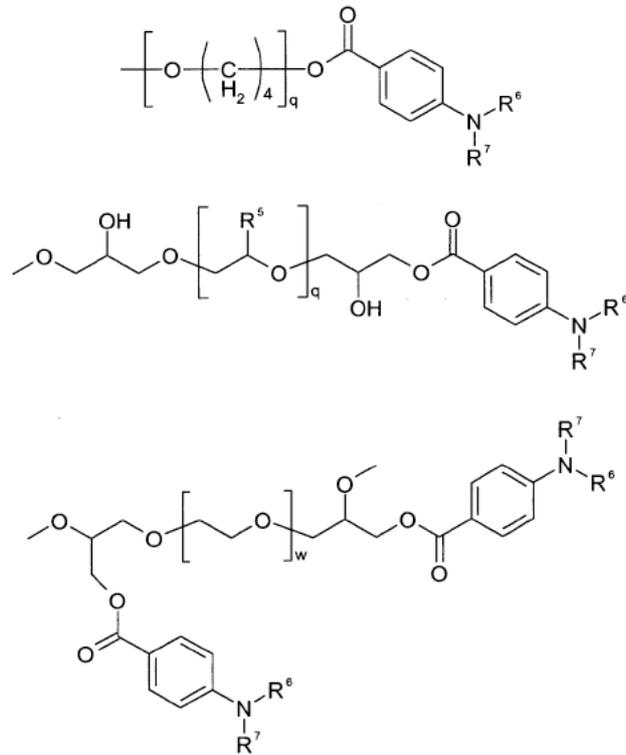


Otro grupo preferido de compuestos de la presente invención se caracteriza por la fórmula



5 en donde

BB se selecciona del grupo que consiste de



en donde

q es un entero de 3 a 12, preferiblemente 9;

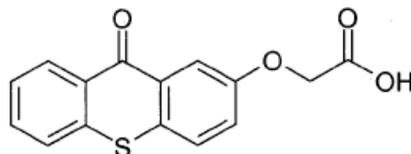
R⁵ es H o CH₃;

5 R⁶ y R⁷ son independientemente H o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono lineal o ramificado, preferiblemente alquilo de 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, más preferiblemente CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, i-C₃H₇, n-C₄H₉, s-C₄H₉, t-C₄H₉;

w es un entero de 2 a 15, preferiblemente de 3 a 10.

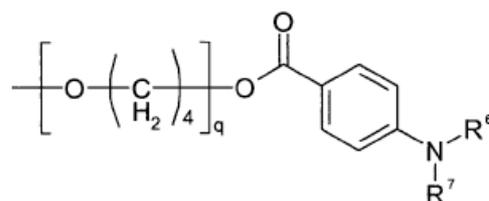
n es 1 o 2.

10 La unidad PI-Sp que se utiliza aquí es



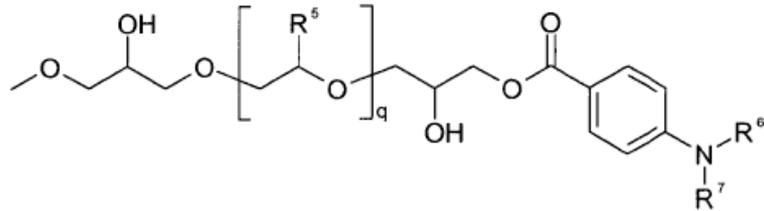
cuya síntesis ha sido descrita anteriormente.

La unidad de cadena principal



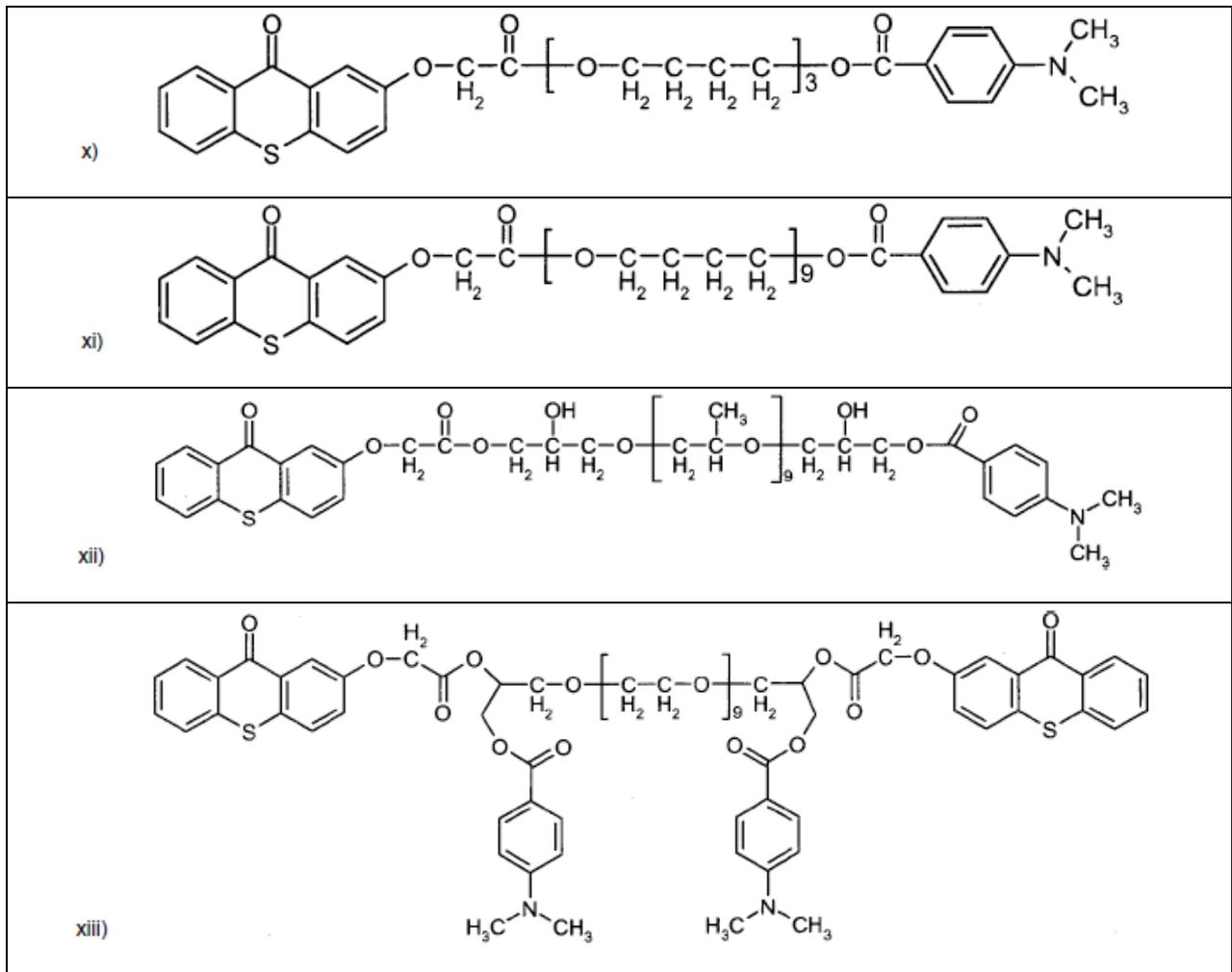
se obtiene haciendo reaccionar la unidad PI-Sp respectiva con un politetrahydrofurano, y posteriormente con un derivado de 4-amino benzoilo.

La unidad de cadena principal

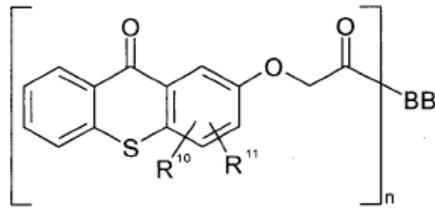


5 se obtiene haciendo reaccionar la unidad PI-Sp respectiva con un diepóxido de polioxietileno o un diepóxido de polioxipropileno, y posteriormente con un derivado de 4-amino benzoilo.

Los ejemplos preferidos de compuestos de este grupo son:



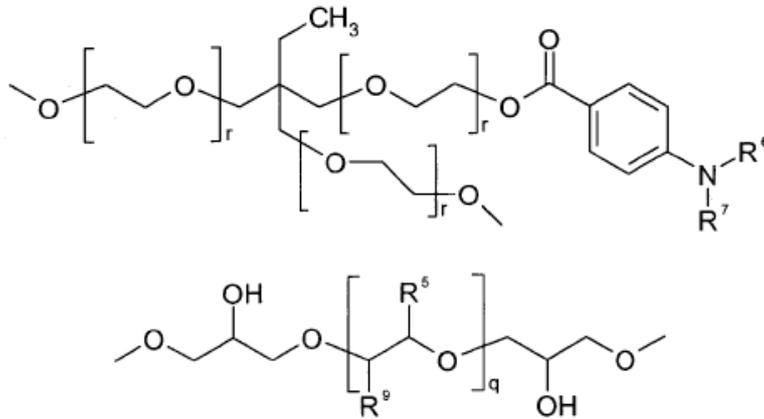
Otro grupo preferido de compuestos de la presente invención se caracteriza por la fórmula



en donde

R^{10} y R^{11} son iguales o diferentes y significan H, CH_3 o $CH(CH_3)_2$;

BB se selecciona del grupo que consiste de



5

en donde

q es un entero de 3 a 12, preferiblemente 9;

R^5 es H o CH_3 ;

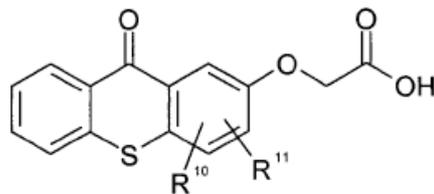
10 R^6 y R^7 son independientemente H o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono lineal o ramificado, preferiblemente alquilo de 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, más preferiblemente CH_3 , C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $i-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $s-C_4H_9$, $t-C_4H_9$;

R^9 es H o CH_3 ;

r está en el intervalo de 2 a 3;

n es 2.

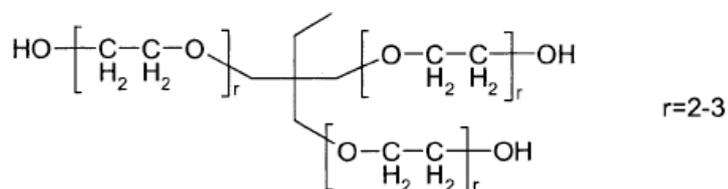
15 La unidad PI-Sp que se utiliza aquí es



cuya síntesis ha sido descrita anteriormente.

En la primera cadena principal de la lista anterior, el polioliol es un polioliol a base de pentaeritritol.

De acuerdo con la presente invención, un poliol a base de pentaeritritol es un poliol que comprende un átomo de carbono cuaternario y que tiene al menos tres grupos hidroxilo. Un ejemplo preferido es poliol 3380:



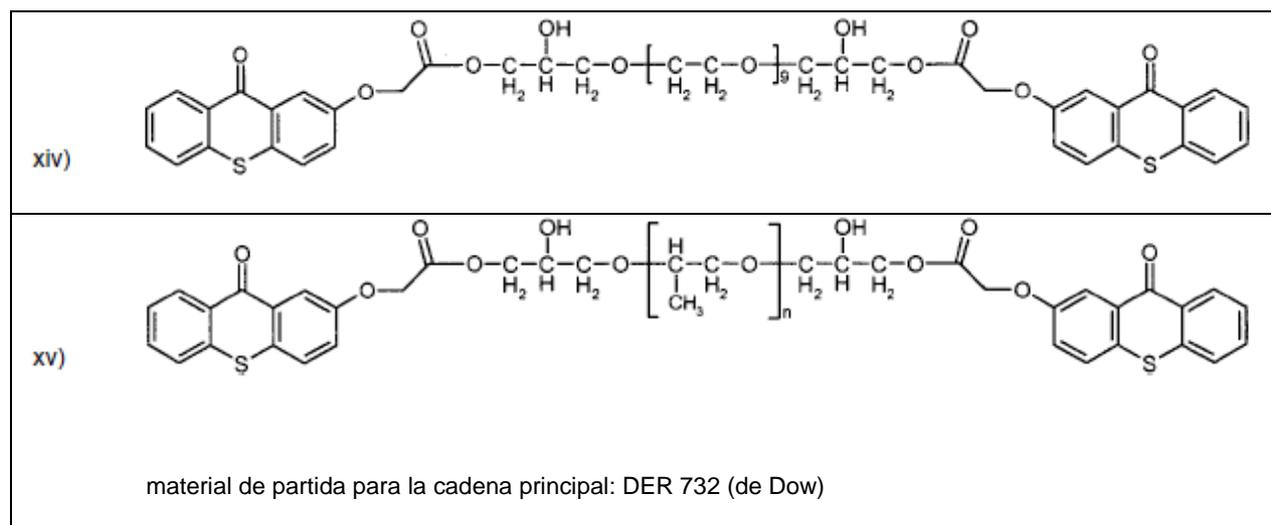
En el producto comercial Poliol 3380, r es estadísticamente 2,5.

- 5 Por supuesto, también se pueden utilizar otros polioles que tienen tres o más grupos hidroxilo de una manera similar al poliol 3380, de conformidad con la presente invención.

Dependiendo de la proporción de los componentes de partida, ya sea uno, dos o todos los tres grupos hidroxilo del poliol 3380 pueden hacerse reaccionar con la fracción PI-Ing. El resto de los grupos hidroxilo libres del poliol 3380 se pueden hacer reaccionar con grupos terminales, por ejemplo una fracción dialquilaminobenzoilo.

- 10 La otra unidad de la cadena principal de la lista anterior se obtiene por reacción de la unidad PI-Sp respectiva con un epóxido de polioxietileno o un epóxido de polioxipropileno.

Los ejemplos preferidos de compuestos de este grupo son:



- 15 Los fotoiniciadores descritos anteriormente se pueden añadir a composiciones de revestimiento convencionales curables por radiación. Dichas composiciones de revestimiento son comúnmente conocidas en la técnica y no necesitan ser reiteradas aquí en detalle.

- 20 Una composición de revestimiento que incorpora los fotoiniciadores de la presente invención comprenderá normalmente al menos un monómero y / o oligómero curable por radiación, fotoiniciadores de la presente invención y opcionalmente un diluyente reactivo adicional. En el caso de una tinta para impresión, la composición también contendrá un colorante, por ejemplo un pigmento.

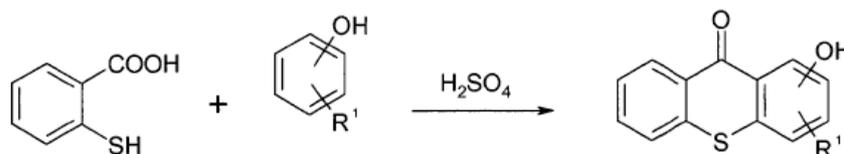
- 25 El monómero u oligómero curable por radiación es preferiblemente un compuesto etilénicamente insaturado. Los ejemplos de oligómeros de acrilato adecuados incluyen acrilatos de uretano alifáticos o aromáticos, acrilatos de poliéter, acrilatos de poliéster y epoxi acrilatos (tales como epoxi acrilato de bisfenol A). Los ejemplos de monómeros de acrilato adecuados incluyen diacrilato de hexanodiol, triacrilato de trimetilolpropano, tetra-acrilato de di-trimetilolpropano, penta-acrilato de dipentaeritritol, acrilatos de poliéter, tales como triacrilato de trimetilol propano etoxilado, triacrilato de propoxilato de glicerol, tetra-acrilato de pentaeritritol etoxilado, y epoxi acrilatos tales como diacrilato de dianol (= el diacrilato de 2,2-bis [4-(2-hidroxietoxi)fenil]propano, Ebecryl 150 de UCB) y diacrilatos de glicol tales como diacrilato de tripropilén glicol.

Es una gran ventaja de la presente invención que la mayoría de los fotoiniciadores descritos en el presente documento incluyan una fracción amina dentro de su molécula. Por lo tanto, la cantidad de agente sinérgico adicional se puede reducir en gran medida o incluso para algunas aplicaciones, omitirse totalmente. Con esto, cualquier migración de dicha pequeña molécula de sinérgica del revestimiento final se reduce en gran medida, lo que conduce a una reducción de los problemas ambientales. Sin embargo, para el uso de fotoiniciadores de la presente invención que no incluyan una fracción amina dentro de la molécula, las composiciones de la presente intención preferiblemente contienen un sinérgico, tal como un aminoacrilato o un éster de ácido dimetil aminobenzóico, como es bien conocido en la técnica. Preferiblemente el sinérgico será un éster de ácido dimetil aminobenzóico en el caso de una tinta para impresión o un aminoacrilato en el caso de un barniz. Algunas tintas, tales como aquellas utilizadas en aplicaciones de impresión flexográfica pueden contener ambos tipos de amina.

Los iniciadores multifuncionales de fórmula (I) son especialmente adecuados para las tintas, especialmente las tintas de impresión, incluyendo tintas litográficas. Estos por lo general comprenden, como componentes adicionales a los mencionados anteriormente, uno o más entre pigmentos, ceras, estabilizadores y auxiliares de flujo, por ejemplo, como se describe en el "Printing Ink Manual", cuarta edición, Leach R. H. Y colaboradores (eds.), Van Nostrand Reinhold, Wokingham, (1988), cuya descripción se incorpora aquí por referencia. Los fotoiniciadores de la presente invención han mostrado una buena compatibilidad con los otros componentes de estas composiciones.

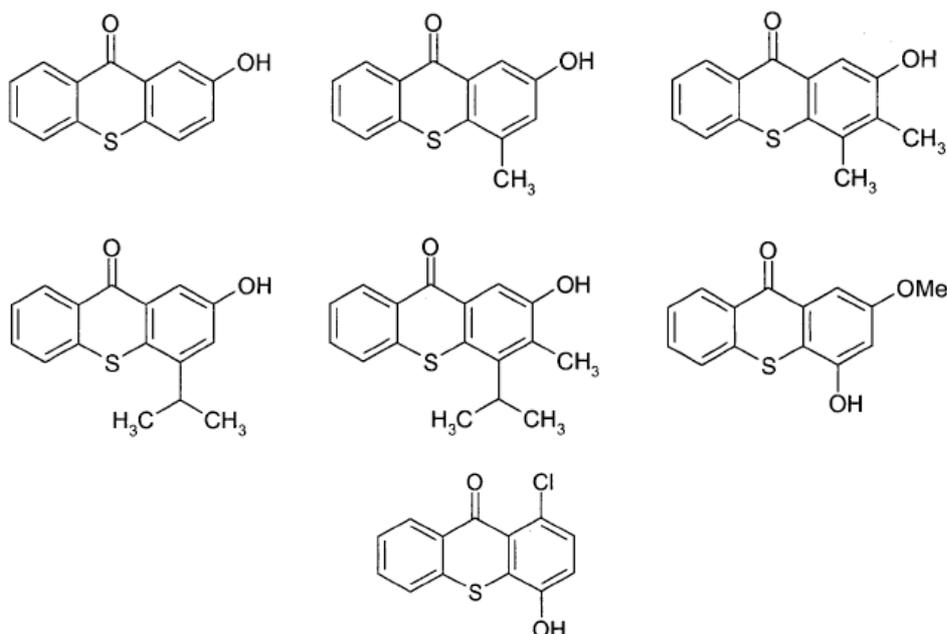
La presente invención se describirá ahora adicionalmente con respecto a ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1: Síntesis de derivados de tioxantona



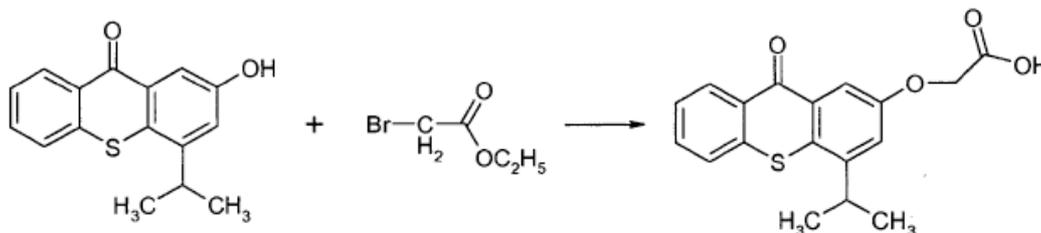
El proceso general para la síntesis de compuestos intermedios HTX que contienen hidroxilo se llevó a cabo de la siguiente manera: Se añadió lentamente ácido tiosalicílico (0,1 moles) a 150 ml de ácido sulfúrico concentrado, y se agitó la mezcla durante 5 min para asegurar una mezcla completa. Se añadieron lentamente los derivados de fenol (0,5 moles) a la mezcla agitada durante un periodo de 30 min. Después de la adición, se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 1 h y después a 80 °C durante 2 h, después de lo cual fue se dejó reposar a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla resultante se vertió cuidadosamente con agitación en un exceso de 10 veces de agua hirviendo, y se hirvió durante 10 min más. Se enfrió y se filtró la solución. Se recrystalizó el residuo a partir de dioxano-agua. Se caracterizaron cuidadosamente las hidroxi tioxantonas y se confirmaron por FT-IR y RMN.

Por medio del proceso anterior, se obtuvieron las siguientes hidroxi tioxantonas:



Ejemplo2: Preparación de unidades PI-SP**Ejemplo 2a:** Compuestos intermedios de ácido - tioxantona

La síntesis de compuestos intermedios de ácido - tioxantona se presentan a manera de ejemplo en la síntesis de 4-Isopropil-2-carboximetiloxi-tioxantona:



5

Se sometieron a reflujo 2,4 g de hidróxido de sodio en 40 ml de tetrahidrofurano (THF) durante 5 min. Se añadió 4 - isopropil-2- hidroxil tioxantona (2,7 g, 0,01 moles) y se continuó el calentamiento a reflujo durante 1 h, tiempo durante el cual el color cambió a rojo, indicando la formación de la sal de sodio de 4-isopropil-2-hidroxil tioxantona. Se añadió bromoacetato de etilo (3,51 g, 0,021 moles) y se continuó el calentamiento a reflujo durante 5 h, tiempo durante el cual cambió el color de la solución a amarillo. Después de enfriar a temperatura ambiente, se añadieron 40 ml de agua, y se separó por destilación el THF para obtener una solución de color rojo claro. Se sometió a reflujo la solución durante 3 h más con el fin de hidrolizar todo el compuesto intermedio de éster. Se enfrió luego la solución a 50 °C, y se añadieron 40 ml de ácido clorhídrico 1,0 M, provocando la precipitación del producto sólido. Tras someter a reflujo durante otros 10 min para asegurarse de que toda la sal sódica se convirtiera en el ácido libre, se enfrió la solución a temperatura ambiente y se agitó durante 2 h antes de filtrar el sólido, lavando con 40 ml de agua y secando en horno de vacío a 80 °C. El rendimiento fue de aproximadamente el 95%.

10

15

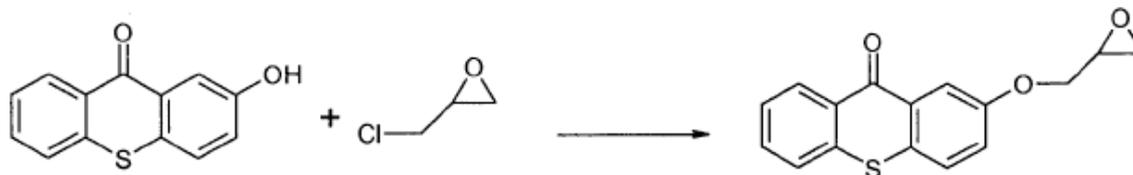
Los otros compuestos intermedios usados de ácido - tioxantona se obtuvieron de la misma forma a partir del respectivo derivado de tioxantona.

Ejemplo 2b: 2 - Carboximetiloxi tioxantona

Se puede sintetizar 2-carboximetiloxi tioxantona por medio de una reacción de un solo paso: se añadió lentamente ácido tiosalicílico (0,1 moles) a 150 ml de ácido sulfúrico concentrado, y se agitó la mezcla durante 5 minutos para asegurar una mezcla completa. Se añadió lentamente ácido fenoxil acético (0,5 moles) a la mezcla agitada durante un periodo de 30 min. Después de la adición, se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 1 h y luego a 80 °C durante 2 h, después de lo cual permaneció a temperatura ambiente durante la noche. Se vertió cuidadosamente la mezcla resultante con agitación en un exceso de 10 veces de agua hirviendo, y ebullición adicionalmente durante 10 minutos. Se enfrió y se filtró la solución. Se recristalizó el residuo a partir de dioxano-agua.

20

25

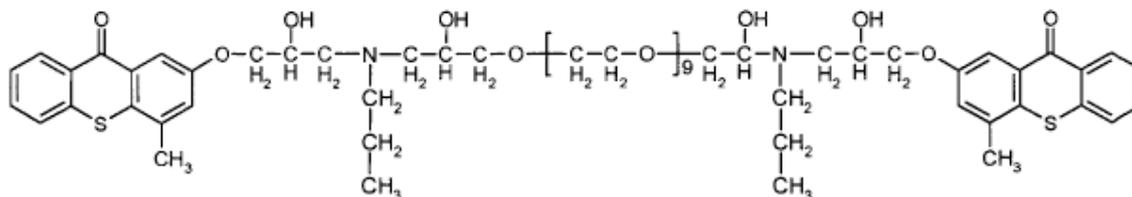
Ejemplo 2c: Compuestos intermedios de epoxi-tioxantona

30

35

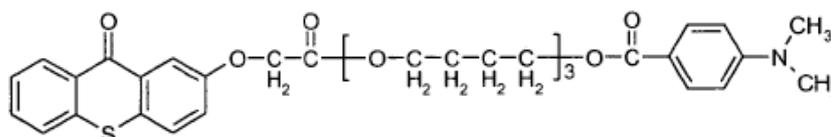
El procedimiento general para la síntesis de compuestos intermedios epoxi-tioxantona fue el siguiente: Se agitó una mezcla de hidroxil tioxantona (0,03 moles), epiclorohidrina (20 ml), carbonato de potasio anhidro en polvo (6,5 g), tolueno (30 ml), y polietilén glicol (PEG-400, 0,5 ml), durante 2 horas a 80 °C y luego se calentó a reflujo durante 2 horas a 135 °C. Se vertió la capa orgánica después de enfriar, y se lavó el residuo inorgánico con tolueno hasta que la solución se volvió incolora. Se destiló la solución combinada para remover el disolvente y el exceso de epiclorohidrina, y se distribuyó el residuo entre cloroformo y agua en un embudo de separación. Se secó la solución de cloroformo sobre cloruro de calcio anhidro y se evaporó. Se recristalizó el producto sin purificar a partir de etanol-tolueno (V/V = 6/1).

Los otros intermedios epoxi-tioxantona usados se obtuvieron de la misma manera a partir de la respectiva tioxantona derivada.

Ejemplo 3: Preparación de fotoiniciadores**Ejemplo 3.1:** Síntesis de

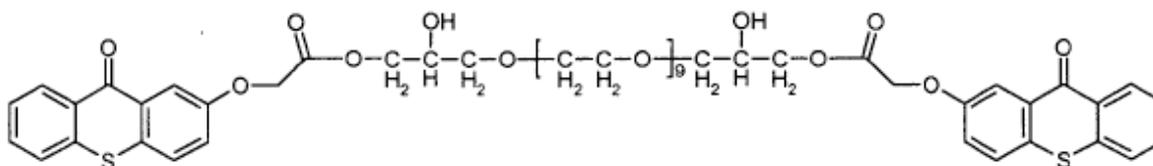
- 5 Se disolvieron 0,01 moles de 4-metil-2-epoximetiloxi tioxantona (obtenida de acuerdo con el ejemplo 2c) y 0,04 moles de propilamina (PA) en 20 ml de cloroformo, y se agitó la mezcla a 40 °C durante 12 horas. Se removieron el PA que no reaccionó y el disolvente cloroformo por evaporación rotatoria, para obtener 4-metil-2-(1-propil-amino-2-hidroxi)-propoxi tioxantona (4M2ETX-PA). Se añadieron 0,005 mol de PEO526 (diepóxido de polioxietileno) y 40 ml de etanol en un matraz que contenía 4M2ETX-PA. Se calentó a reflujo la mezcla a 80 °C durante 8 horas bajo atmósfera de N₂. Se removió el disolvente etanol por evaporación rotatoria, para obtener el compuesto del título.
- 10 En una forma similar, mediante el uso de otros compuestos de amina tales como piperazina, se podrían generar otros fotoiniciadores que contienen fracciones de amina dentro de la cadena principal.

En el caso de utilizar de aminas poliméricas tales como Jeffaminas, no fue necesario añadir un compuesto polialcoxi.

Ejemplo 3.2: Síntesis de

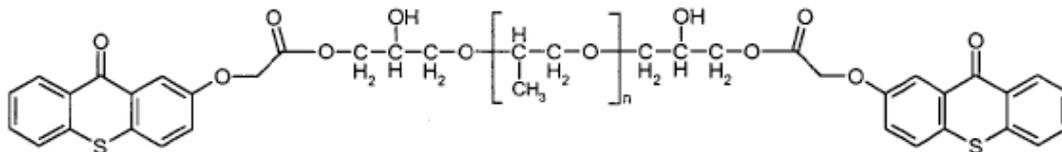
- 15 Se añadieron 2-carboximetiloxi tioxantona (2,88 g, 0,01 moles, obtenida de acuerdo con el ejemplo 2b), p-THF 650 (6,50 g, 0,01 moles), ácido 4 - dimetil aminobenzóico (2 g, 0,012 moles), 0,3 g de ácido p-tolueno sulfónico y 100 ml de xileno en un matraz de tres bocas equipado con una entrada de nitrógeno, y una trampa de Dean-Stark. Se destiló en forma azeotrópica la solución de la mezcla a 150 °C durante 12 h, y a continuación, se separó por destilación el xileno. Se calentó la mezcla a 200 °C durante 5 h y luego se enfrió hasta 80 °C. Posteriormente, se añadieron 100 ml de tolueno con agitación. Se enfrió la solución a temperatura ambiente, después se filtró, y se lavó dos veces con 100 ml de hidróxido de sodio 0,25 M y dos veces con 100 ml de agua. Se secó la fase orgánica sobre sulfato de magnesio anhidro y se removió todo el disolvente utilizando un evaporador rotatorio para obtener un aceite de color rojo. El rendimiento fue de alrededor del 86%.
- 20
- 25 En una forma similar, mediante el uso de otros compuestos polialcoxi tales como diepóxido de polioxietileno o diepóxido de polioxipropileno, se podrían generar más fotoiniciadores que contienen fracciones amino terminales.

En el caso de la utilización de aminas poliméricas como Jeffaminas, no fue necesario añadir un compuesto polialcoxi.

Ejemplo 3.3: Síntesis de

- 30 Se añadieron en un matraz 0,2 moles de 2-carboximetiloxi tioxantona (obtenida de acuerdo con el ejemplo 3b) y 0,1 moles de PEO 526 (diepóxido de polioxietileno). Se calentó la mezcla a 150 °C durante 12 h, y luego a 180 °C durante 6 h, para obtener el compuesto del título. El rendimiento fue de aproximadamente el 100%.

Ejemplo 3.4: Síntesis de



Este compuesto se sintetizó de una manera similar a la del ejemplo 3.3, pero utilizando resina epóxica DER 732 de Dow en lugar de PEO 526.

- 5 Se entiende que se pueden preparar los otros compuestos de la presente invención de una manera similar mediante el uso de los respectivos materiales de partida o compuestos intermedios. Ligeras variaciones opcionales de las condiciones de reacción están dentro de la rutina común de la persona capacitada en la materia.

- 10 Se pueden llevar a cabo reacciones de formación de derivados (tales como esterificación de grupos hidroxilo libres o amidificación de grupos amino libres) mediante procedimientos estándar que no necesitan ser descritos en detalle aquí.

Ejemplo 4: Preparación de una tinta para impresión

a) Tinta con fotoiniciador que contiene amina

Se preparó una tinta para impresión mezclando, en una manera convencional, los siguientes componentes:

Componente	% en peso
Ebecryl 657 (Acrilato de Poliéster)	30
Ebecryl 1608 (Epoxi Acrilato)	22,3
TMPTA (Monómero)	20
Fotoiniciador (ejemplo 3.2)	8
Speedcure EDB (Etil Dimetil amino benzoato, sinergista)	1,2
Florstab UV 1 (Estabilizador)	0,5
Ciba Irgalite GLO (Pigmento, PB 15:3)	18

- 15 La tinta exhibió buenas propiedades de curado sin la necesidad de utilizar un sinergista adicional de amina.

b) Tinta sin fotoiniciador que contenga amina

Se preparó una tinta de impresión mezclando, en una manera convencional, los siguientes componentes:

Componente	% en peso
Ebecryl 657 (Acrilato de Poliéster)	30
Ebecryl 1608 (Epoxi Acrilato)	23,5
TMPTA (Monómero)	20

(continuación)

Componente	% en peso
Fotoiniciador (ejemplo 3.2)	4
Speedcure EDB (Etil Dimetil amino benzoato, sinergista)	4
Florstab UV 1 (Estabilizador)	0,5
Ciba Irgalite GLO (Pigmento, PB 15:3)	18

La tinta exhibió buenas propiedades de curado.

5 Procedimientos de prueba

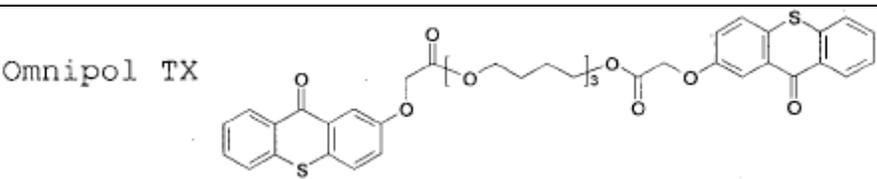
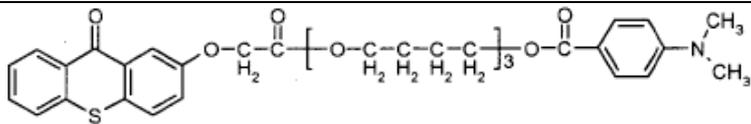
a) Prueba de resistencia al alcohol de las películas

10 Sobre un sustrato de plástico, se proporciona una muestra estándar al lado de una muestra de una composición de revestimiento de la presente invención. El curado se lleva a cabo con una bombilla de mercurio (160 W/cm, velocidad de transporte de 30m/min). Se lleva a cabo un arrastre hacia debajo de lado a lado sobre una película plástica, que incluye la tinta estándar y la tinta de prueba. Con un algodón empapado con alcohol, se trata la película de tinta hasta la desaparición. Por el número de frotamientos dobles que son necesarios para lograr esto se obtiene el nivel de curado.

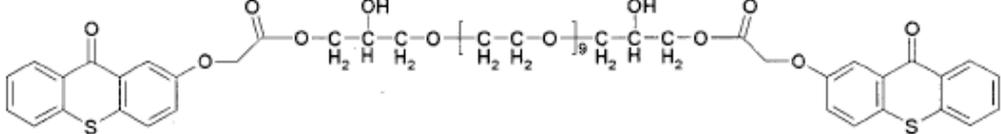
b) Límite de Curado

15 Se imprime una tinta de la presente invención sobre un sustrato de plástico con una máquina Little Joe o PrüfBau, a razón de 1,50 g/m². Se cortan varias piezas de la impresión. Cada pieza se pasa en el secador UV con una velocidad de transporte que disminuye paso a paso en cada muestra. Se evalúa con un giro del pulgar si la película está curada o no. Si no, se reduce la velocidad, y se pasa otra pieza de impresión y se evalúa de nuevo el curado. A medida que se reducen las velocidades, la radiación se vuelve suficiente para tener la tinta completamente curada, y el pulgar ya no deja ninguna marca en la impresión. Se registra luego la velocidad de la secadora, y se toma como el "límite de curado" (m / min). Cuanto mayor sea la cifra, mayor será la reactividad de la tinta.

25 En la siguiente tabla, se presentan los resultados de la prueba de límite de curado para varias tintas de la presente invención que comprenden diversos fotoiniciadores de la presente invención en comparación con el producto de referencia Omnipol TX (documento WO 03/033492, ej. 3). Las tintas se prepararon de acuerdo con el ejemplo 4 (la tinta de acuerdo con el ejemplo comparativo 1 (C1) se preparó de acuerdo con el ejemplo 4b, usando 3% en peso de Omnipol TX y en consecuencia 24,5% en peso de Ebecryl 1608):

Tinta no.	Fotoiniciador en tinta	Límite de curado (m/min)
C1	<p>Omnipol TX</p> 	130
1		150

(continuación)

Tinta no.	Fotoiniciador en tinta	Límite de curado (m/min)
2		140

5 Se demostró que las tintas de la presente invención mostraron un valor límite de curado comparable o incluso mejor que la del ejemplo de referencia Ominipol TX. Por otra parte, en el caso del ejemplo 1, la cantidad de agente sinérgico adicional se podría reducir significativamente, lo que disminuiría los problemas de migración causados por el sinérgico.

c) Prueba de bloqueo

10 El arrastre hacia abajo de una tinta de la presente invención frente a un patrón se lleva a cabo sobre un papel poroso (impresora de papel). El parámetro de curado es: 1 paso a 120 m/min 1 lámpara de potencia mínima. Se mantiene la impresora frente a una hoja en blanco de papel poroso a presión (10 toneladas) a temperatura ambiente durante 30 segundos. Los resultados se expresan en función de la escala de bloqueo y proporciona una evaluación del curado de la superficie.

d) Reactividad con respecto a los poliuretanos terminados en isocianato

15 Con el fin de mostrar que ciertas tintas de la presente invención que presentan grupos hidroxilo libres, pueden ser injertadas en resinas aglutinantes adecuadas, se añadió una tinta de acuerdo con el ejemplo 4b), pero que contiene el fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 3.4 a un poliuretano que contiene grupos isocianato terminales libres. Después de un tiempo de reacción de 2 horas a 70 °C, se pudo observar una marcada disminución de los grupos isocianato libres.

20 Una tinta similar, pero que contiene Ominipol TX no reaccionó en las mismas condiciones, con dicho poliuretano que contiene grupos isocianato terminales libres.

REIVINDICACIONES

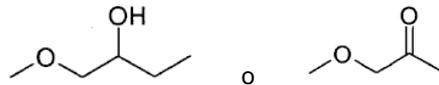
1. Fotoiniciadores de la fórmula (I)



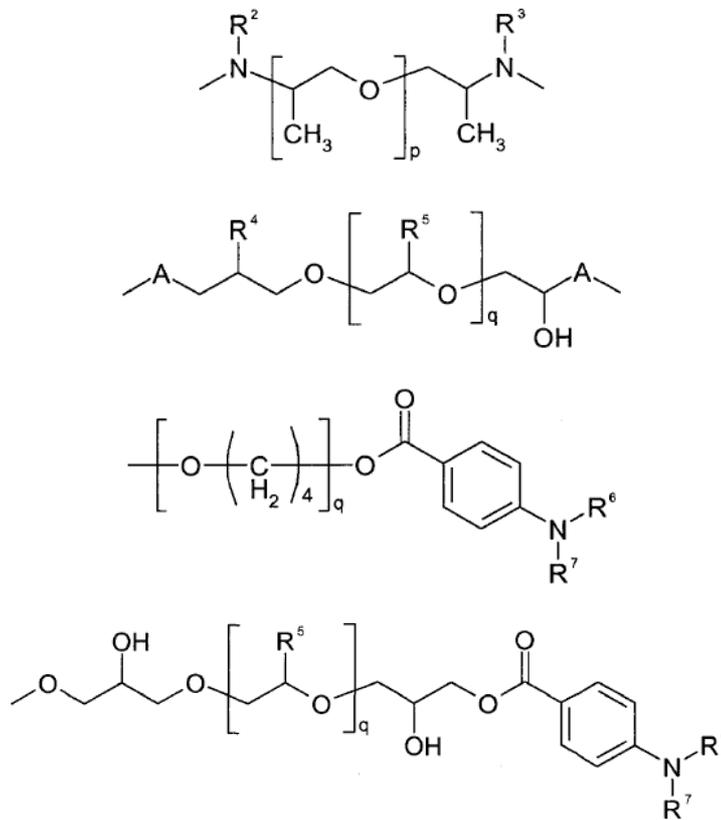
en donde

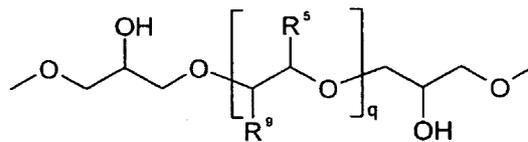
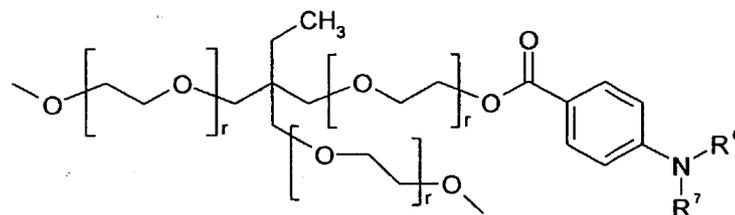
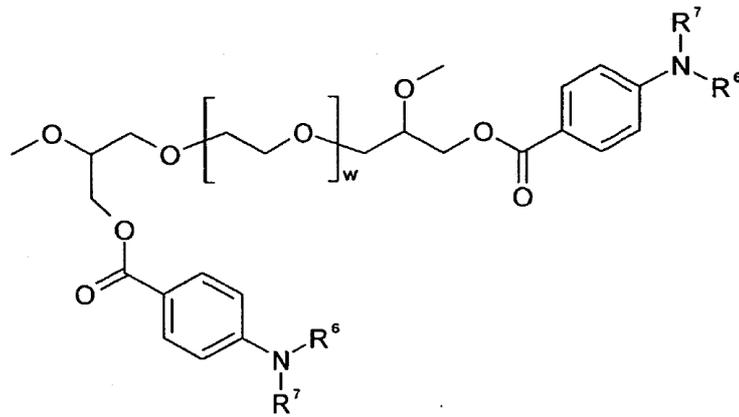
5 PI es una fracción de tioxantona que comprende opcionalmente sustituyentes adicionales además a la fracción Sp

Sp es una unidad espaciadora que se selecciona del grupo que consiste de



BB es una fracción con una cadena principal seleccionada de entre el grupo que consiste de





en donde

5 R^2 y R^3 son iguales o diferentes y significan H, un residuo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono lineal o ramificado opcionalmente sustituido o un residuo acilo;

R^4 es H o hidroxilo;

R^5 es H o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

10 R^6 y R^7 son iguales o diferentes y significan H o un residuo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono lineal o ramificado opcionalmente sustituido;

A es NR^8 , en donde

R^8 es H, un residuo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono lineal o ramificado opcionalmente sustituido, o un residuo alquilamina de 1 a 8 átomos de carbono opcionalmente sustituido;

R^9 es H o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

15 p es un número entero de 1 a 10, preferiblemente de 3 a 6;

q es un número entero de 3 a 12;

r está en el intervalo de 2 a 3;

w es un número entero de 2 a 15, preferiblemente de 3 a 10; y

n es 1 o 2, y

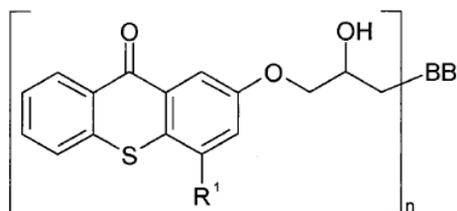
en donde un enlace de una fracción que no está unida a un átomo dentro de dicha fracción enlaza dicha fracción a una fracción respectiva diferente del fotoiniciador.

2. Fotoiniciadores de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la fracción de la SP se enlaza a la posición 2 de la fracción de tioxantona del PI.

5 3. Fotoiniciadores de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, en donde la fracción del PI está sustituida con al menos uno, preferiblemente 1 o 2, residuos seleccionados del grupo que consiste de alquilo de 1 a 8 átomos de carbono lineal o ramificado, preferiblemente alquilo de 1 a 4 átomos de carbono lineal o ramificado, alcoxi de 1 a 8 átomos de carbono lineal o ramificado, preferiblemente alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono lineal o ramificado, o halógeno, preferiblemente Cl.

10 4. Fotoiniciadores de acuerdo con la reivindicación 3, en donde en la posición 4 de la fracción del PI hay un residuo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono lineal o ramificado, preferiblemente un residuo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono lineal o ramificado.

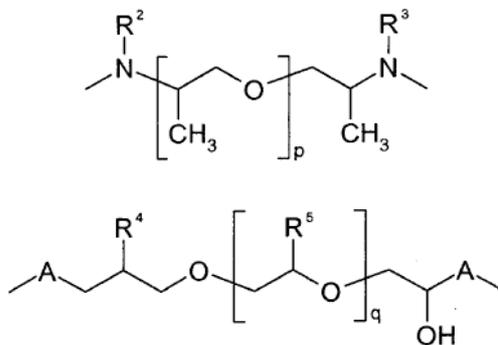
5. Fotoiniciadores de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, que tienen la fórmula



15 en donde

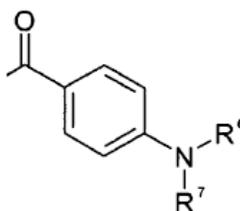
R¹ es H o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono lineal o ramificado, preferiblemente alquilo de 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, más preferiblemente CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, i-C₃H₇, n-C₄H₉, s-C₄H₉, t-C₄H₉;

BB se selecciona del grupo que consiste de



20 en donde

R² y R³ son iguales o diferentes y significan H o



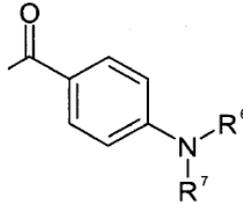
en donde

R^6 y R^7 son independientemente H o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono lineal o ramificado, preferiblemente alquilo de 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, más preferiblemente CH_3 , C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $i-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $s-C_4H_9$, $t-C_4H_9$; y

p es un número entero de 1 a 10, preferiblemente de 3 a 6, más preferiblemente 3 o 5;

5 q es un número entero de 3 a 12, preferiblemente 9;

A es NR^8 , donde R^8 es H, un residuo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono lineal o ramificado, un residuo alquilamina de 1 a 4 átomos de carbono o



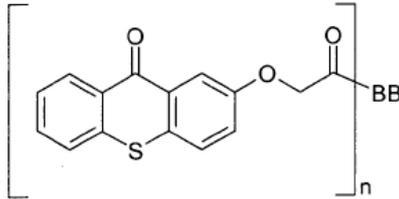
en donde R^6 y R^7 son como se definió anteriormente;

10 R^4 es H o hidroxilo;

R^5 es H o CH_3 ; y

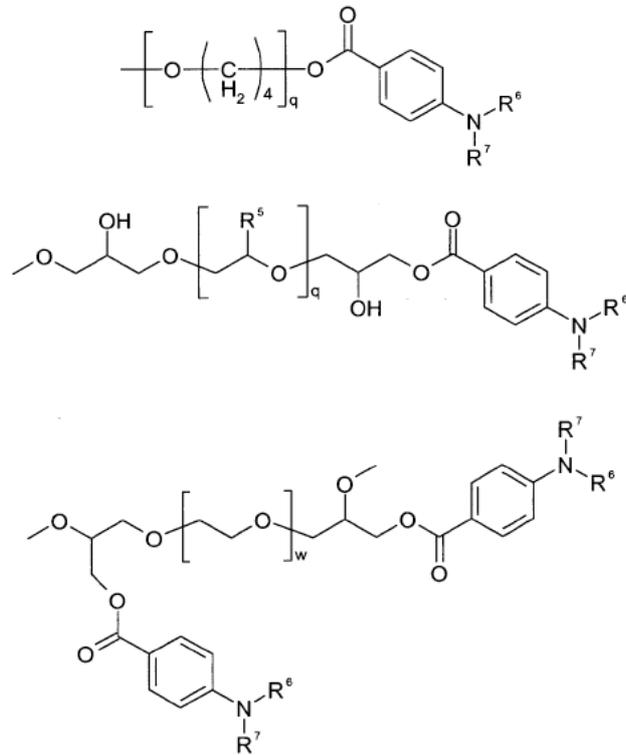
n es 2.

6. Fotoiniciadores de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, que tienen la fórmula



15 en donde

BB se selecciona del grupo que consiste de



en donde

q es un entero de 3 a 12, preferiblemente 9;

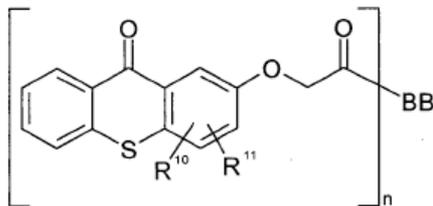
R⁵ es H o CH₃;

- 5 R⁶ y R⁷ son independientemente H o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono lineal o ramificado, preferiblemente alquilo de 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, más preferiblemente CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, i-C₃H₇, n-C₄H₉, s-C₄H₉, t-C₄H₉;

w es un entero de 2 a 15, preferiblemente de 3 a 10.

n es 1 o 2.

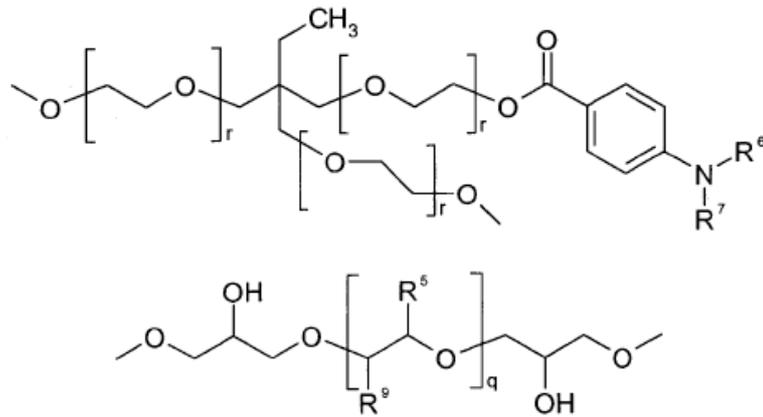
- 10 7. Fotoiniciadores de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, que tienen la fórmula



en donde

R¹⁰ y R¹¹ son iguales o diferentes y significan H, CH₃ o CH(CH₃)₂;

BB se selecciona del grupo que consiste de



en donde

q es un entero de 3 a 12, preferiblemente 9;

R⁵ es H o CH₃;

- 5 R⁶ y R⁷ son independientemente H o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono lineal o ramificado, preferiblemente alquilo de 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, más preferiblemente CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, i-C₃H₇, n-C₄H₉, s-C₄H₉, t-C₄H₉;

R⁹ es H o CH₃;

r está en el intervalo de 2 a 3;

- 10 n es 2.

8. Un proceso para la preparación de fotoiniciadores de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende las etapas de

- 15 a) Hacer reaccionar una fracción de tioxantona opcionalmente sustituida, en donde la fracción de tioxantona comprende al menos un grupo hidroxí, con un compuesto seleccionado del grupo que consiste de epiclorohidrina y ésteres de ácido halo acético,

- 20 b) Hacer reaccionar el compuesto intermedio obtenido en la etapa a) con una unidad respectiva de cadena principal que comprende un grupo funcional capaz de reaccionar con dicho compuesto intermedio de la etapa a), o alternativamente haciendo reaccionar primero el compuesto intermedio obtenido en la etapa a) con un compuesto que contiene un grupo funcional capaz de reaccionar con dicho compuesto intermedio de la etapa a), y posteriormente hacer reaccionar el compuesto intermedio así obtenido con una unidad respectiva de cadena principal;

c) Opcionalmente formar un derivado del compuesto obtenido en la etapa b).

9. Una composición de revestimiento, preferiblemente tinta para impresión, que comprende un componente polimerizable y al menos un fotoiniciador de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7.

- 25 10. El uso de un fotoiniciador de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 para el curado de una composición de revestimiento, preferiblemente una tinta para impresión.