

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 497 590**

51 Int. Cl.:

C08F 2/50

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2011 E 11701160 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 2526125**

54 Título: **Reacciones fotoiniciadas**

30 Prioridad:

18.01.2010 GB 201000752

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

23.09.2014

73 Titular/es:

**LINTFIELD LIMITED (100.0%)
Roughway Mill Dunks Green
Tonbridge, Kent TN11 9SG, GB**

72 Inventor/es:

**JOHNSTONE, ROBERT A. W. y
LOUREIRO, RUI MANUAL DA SILVA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 497 590 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

Reacciones fotoiniciadas

5 Esta invención se relaciona con reacciones fotoiniciadas, por ejemplo, reacciones de curado y de polimerización llevadas a cabo bajo irradiación por radiación electromagnética. Más particularmente, se relaciona con curado UV tal como se utiliza en la tecnología de fotopolímeros, así como las reacciones de formación de color fotoiniciado.

Antecedentes

10 Dentro del ámbito creciente de la tecnología de curado UV, una de las aplicaciones más importantes está en la formación de imágenes fotográficas. Desde el nacimiento de la fotografía, se han explorado nuevas e innovadoras formas de obtención de imágenes por la exposición a la luz; incluso el proceso con haluro de plata mismo, el cual todavía forma el núcleo de la fotografía no digital, ha experimentado un cambio sustancial, como por ejemplo, cuando tuvo lugar la introducción de las emulsiones de grano T.

15 Aunque las mejoras sustanciales en la tecnología de fotopolímeros se han hecho durante los últimos 20 años, la sensibilidad de los procesos es aún muy limitada en comparación con la fotosensibilidad del proceso con haluro de plata. Uno de los principales objetivos de la ciencia del fotopolímero es acercarse a la sensibilidad de los procesos con base en haluro de plata.

20 Existen dos métodos básicos de incrementar el rendimiento cuántico de fotopolímero más allá de la unidad. El primero de ellos es más conocido como la química de acrilato utilizada en la mayoría de sistemas de curado UV de radicales libres comerciales. La metodología aquí es el de la reacción en cadena en la cual uno o más fotoiniciadores que están expuestos a la radiación electromagnética de una longitud de onda/energía adecuadas, absorben fotones incidentes sobre ellos. La energía del fotón se utiliza químicamente por los fotoiniciadores para generar radicales libres en el sustrato irradiado, cada uno de los cuales es entonces capaz de causar muchas moléculas polimerizables para polimerizar muy rápidamente lo que resulta en un alto rendimiento cuántico de polimerización. Así, el rendimiento cuántico para este proceso es alto, pero todavía no tan alto como el global para la fotografía con haluro de de plata.

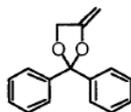
25 La segunda forma fundamental de la mejora de rendimiento cuántico de fotopolímero se ejemplifica con los sistemas de curado UV catiónicos. En esta instancia, el fotón absorbido genera una especie de monómero catalítico que es capaz de catalizar la polimerización, entrecruzamiento, o incluso la escisión molecular. Esta tecnología ha sido descrita como capaz de producir "polímeros vivos" los cuales continuarán creciendo, en tanto las moléculas de monómero de sustrato estén todavía disponibles. Las reacciones son, sin embargo, relativamente lentas en comparación con las reacciones en cadena del proceso de radicales libres. Adicionalmente, aunque el rendimiento cuántico en términos de moléculas que se hacen reaccionar es teóricamente casi infinito, las reacciones lentas limitan la resolución espacial debido a la difusión de las especies activas fuera del área de la imagen.

35 Una limitación en términos de formación de imágenes de fotopolímero siempre ha sido la cantidad de tiempo necesaria para suministrar una cantidad adecuada de energía a la zona que va a ser representada. La liberación de una gran cantidad de energía es fácil. Fuentes de alta intensidad de radiación, los reflectores simples y las cintas transportadoras utilizadas en combinación permiten alcanzar este objetivo. Para formación de imágenes, la radiación necesita ser colimada y liberada de una manera controlada. Para colimar la salida de cualquier lámpara involucra una pérdida sustancial de intensidad. El uso subsecuente de los componentes ópticos e incluso fotoherramientas sirve para reducir la energía de incluso una fuente muy potente hasta un nivel notablemente bajo.

40 Es dentro de este ambiente que se ha desarrollado el uso de láseres para la formación de imágenes. Aunque el flujo radiante que tales láseres liberarán es relativamente bajo, la colimación intrínseca y la intensidad de los fotones liberados a una longitud de onda dada, hacen del láser una útil fuente de luz. La manipulación del haz guiado por ordenador en combinación con espejos le permite eliminar el uso de fotoherramientas, y además aumenta el número de fotones disponibles para la fotoquímica. No obstante, estas mejoras han sido solamente incrementales y los procesos de fotopolímero formador de imágenes láser son todavía lentos.

45 En el proceso con haluro de plata, la eficiencia actual de la fotoquímica es relativamente baja en comparación con los procesos de reacción en cadena. Cada fotón produce solamente un único átomo de plata, por lo tanto la eficiencia cuántica es sólo una (o, en la práctica, menos de uno). La sensibilidad total del proceso de plata a la luz sólo se hace evidente en virtud de la etapa de desarrollo cuando se producen muchos más átomos de plata. Siempre que un átomo de plata ha sido producido por irradiación con luz, la plata disponible acelera la reacción de desarrollo, a través de una reacción autocatalítica, que a su vez produce más plata. Por lo tanto la eficiencia cuántica de "formación de la imagen" puede ser variada de uno a infinito, debido a la propagación que ocurre en esta segunda etapa. Sin embargo, la propagación ocurre sólo dentro de un límite del grano, a saber, el átomo de plata producido en un grano puede ser desarrollado completamente, pero los granos adyacentes no se desarrollan. La resolución de detalles de la imagen es, por lo tanto, limitada por el tamaño del grano en el proceso con haluro de plata.

Bradley et al Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry 100 (1996) 109-118 describe el desarrollo de monómeros basados en vinil dioxolano como una alternativa más susceptible a vinil éteres convencionalmente utilizados como monómeros para el curado UV catiónico. Tal material es (2,2'-difenil-4-metilen-1,3-dioxolano).



5 La EP-A-1307783 describe un proceso en el cual un fotoiniciador protegido (también referido como "bloqueado" o "latente") se incluye en un sustrato reactivo. El fotoiniciador protegido se desprotege *in situ* y está disponible para una reacción fotoiniciada subsecuente. El fotoiniciador protegido es un fotoiniciador de cetona protegido en la que el grupo cetona está protegido por un grupo metileno 1,3 dioxolano.

10 Se ha encontrado que los fotoiniciadores de cetona de la técnica anterior que tienen una unidad estructural de metileno-1,3-dioxolano no son completamente estables y se descomponen a temperatura ambiente o en la presencia de la luz o cantidades muy pequeñas de incluso ácido bastante débil. La manufactura, la manipulación y el almacenamiento de fotoiniciadores basados en tales materiales en cantidades comerciales pueden por lo tanto ser difíciles. Existe una necesidad de un material más estable que aún funcionaría como un iniciador bloqueado bajo las condiciones correctas.

15 Resumen de la invención

Se ha encontrado ahora de forma inesperada que los problemas de estabilidad de los fotoiniciadores protegidos de la EP-1307783 se pueden superar mediante el uso de un grupo protector de 1,3 dioxolano no sustituido en el fotoiniciador de cetona. Se ha encontrado que los fotoiniciadores de cetona protegidos con un grupo 1,3 dioxolano no sustituido son estables en la presencia de ácidos débiles y la luz, pero desprotege rápidamente en la presencia de un ácido fuerte. No se encontraron tales propiedades ventajosas con respecto a otros grupos protectores de dioxolano probados, en particular, cuando el grupo protector era 4-clorometil dioxolano o 4-metil dioxolano. Para tales grupos protectores, el desbloqueo por descetalización procede muy lentamente para ser eficaz.

20 Por lo tanto, de acuerdo con un aspecto de la presente invención, se provee un método para la transformación fotoiniciada de un sustrato reactivo transformable, por ejemplo, un sustrato que comprende constituyentes polimerizables, y/o constituyentes entrecruzables y/o constituyentes que cambian de color. En el método, una especie de fotoiniciador de cetona protegido está incluido en el sustrato, y el método incluye una etapa en la que el fotoiniciador de cetona protegida se desprotege *in situ* para formar la correspondiente especie de fotoiniciador de cetona para uso en una reacción foto subsecuente o reacción fotoiniciada en el método. Como se anotó anteriormente, en la presente invención, el grupo cetona del fotoiniciador está protegido por un grupo 1,3 dioxolano no sustituido.

25 De acuerdo con otro aspecto de la invención, se provee un método para la transformación fotoiniciada de un sustrato reactivo transformable (por ejemplo la polimerización de un sustrato polimerizable y/o el entrecruzamiento de un sustrato entrecruzable y/o el cambio de color de un sustrato que cambia de color), cuyo método comprende:

35 (a) aplicar a la superficie de un soporte un recubrimiento que comprende el sustrato reactivo, un fotoiniciador de cetona protegida y una o más especies capaces de formar ácido en respuesta a un estímulo externo, en donde el grupo cetona del fotoiniciador está protegido por un grupo 1,3 dioxolano no sustituido, y en donde el fotoiniciador de cetona, cuando es desprotegido por dicho ácido, es capaz de formar una especie reactiva por la exposición a la radiación electromagnética de una longitud de onda o energía adecuadas;

40 (b) aplicar un estímulo externo a dicho recubrimiento para formar ácido donde se aplica el estímulo externo, con lo cual dicho ácido reacciona con y causa desprotección del fotoiniciador de cetona protegida, y en donde el estímulo externo no es efectivo para generar especies reactivas del fotoiniciador de cetona desprotegida; y

(c) exponer el recubrimiento a la radiación electromagnética de una longitud de onda o energía adecuadas para generar una especie reactiva del fotoiniciador de cetona que, directa o indirectamente, es capaz de iniciar la transformación del sustrato reactivo transformable en dichas regiones.

45 En este aspecto de la invención, el fotoiniciador de cetona protegida y/o las especies capaces de generar ácido pueden ser incluidas en una composición de recubrimiento con el sustrato reactivo para aplicación a la superficie. Alternativamente, el recubrimiento se puede aplicar en más de una etapa en la que primero se aplica el sustrato reactivo a la superficie, opcionalmente con uno u otro de los otros componentes, seguido de una etapa o etapas subsecuentes en los que se suministran el otro componente o componentes para formar el revestimiento sobre la superficie.

50

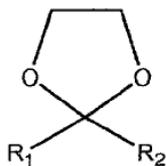
De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, se provee un método para la transformación fotoiniciada de un sustrato reactivo transformable (por ejemplo la polimerización de un sustrato polimerizable y/o el entrecruzamiento de un sustrato entrecruzable y/o el cambio de color de un sustrato que cambia de color), cuyo método comprende:

- 5 (a) aplicar a la superficie de un soporte de un recubrimiento que comprende el sustrato reactivo y un fotoiniciador de cetona protegida, en donde el grupo de cetona del fotoiniciador está protegido por un grupo 1,3 dioxolano no sustituido, y en donde el fotoiniciador de cetona, cuando es desprotegido por el ácido, es capaz de formar una especie reactiva por exposición a la radiación electromagnética de una longitud de onda o energía adecuadas;
- (b) aplicar un ácido a dicho recubrimiento para causar la desprotección del fotoiniciador de cetona protegida; y
- 10 (c) exponer el recubrimiento a radiación electromagnética de una longitud de onda o energía adecuadas para generar una especie reactiva del fotoiniciador de cetona que, directa o indirectamente, es capaz de iniciar la transformación del sustrato reactivo transformable en dichas regiones.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se provee el uso, en una reacción fotoiniciada, de un fotoiniciador de cetona protegida, en donde el grupo de cetona del fotoiniciador está protegido por un grupo 1, 3 dioxolano no sustituido.

- 15 En un aspecto aún adicional de la invención, se provee una composición que comprende un sustrato reactivo transformable, un fotoiniciador de cetona protegida en donde el grupo de cetona del fotoiniciador está protegido por un grupo 1,3 dioxolano no sustituido, y, opcionalmente, una especie capaz de generar ácido. La composición también puede incluir opcionalmente, diversos pigmentos orgánicos y/o inorgánicos y materiales de relleno, agentes de flujo y agentes de nivelación, solventes, diluyentes, agentes de secado/curado, aceleradores de curado,
- 20 inhibidores, agentes reguladores del pH, plastificantes, agentes de transferencia de cadena.

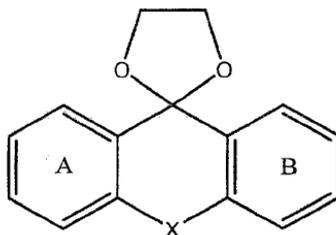
La invención proporciona además un fotoiniciador de cetona en el que la unidad estructural de cetona está protegida por un grupo 1,3 dioxolano no sustituido. El fotoiniciador de cetona protegida puede tener la fórmula (I):



en donde R_1 es fenilo o fenilo sustituido;

- 25 R_2 es fenilo, fenilo sustituido o alquilo sustituido;

y en donde, cuando cada uno de R_1 y R_2 es fenilo o fenilo sustituido, los respectivos grupos fenilo pueden opcionalmente estar enlazados por una unidad estructural haciendo puente para formar una estructura que tiene la siguiente estructura:



- 30 donde X es S o $>C=O$ y donde cada uno de los anillos A y B puede ser sustituido;

o en donde R_1 y R_2 pueden estar unidos para formar un sistema de anillo conjugado que es opcionalmente sustituido.

Breve descripción de los dibujos

- 35 La figura 1 ilustra una realización en la que un fotoiniciador protegido está desprotegido y el fotoiniciador está subsecuentemente involucrado en una reacción fotoiniciada.

Las figuras 2a-2c ilustran realizaciones en las que el fotoiniciador funciona como un sensibilizador.

Las figuras 3a y 3b ilustran realizaciones en las que el ácido es generado por un fotogenerador de ácido o un generador de ácido térmico, y entonces el ácido a funciona para desproteger el fotoiniciador protegido.

5 La Figura 4 ilustra una realización en la que un generador de ácido y el fotoiniciador protegido funcionan de una manera autoacelerativa.

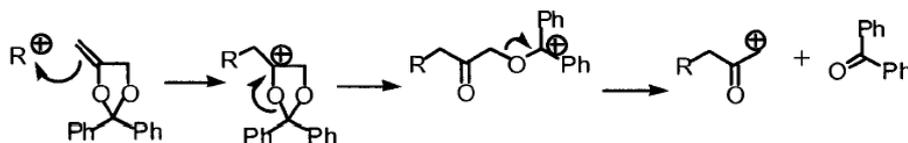
La Figura 5 ilustra un método que involucra el uso del fotoiniciador protegido y dos especies de iniciadores adicionales.

Las figura 6 a 9 ilustran métodos de fotopolimerización de la invención.

Descripción detallada de la invención

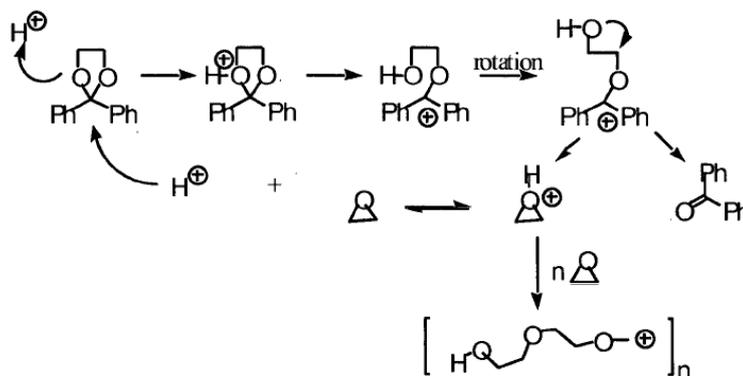
10 Como se ha descrito anteriormente, la presente invención provee el uso de un fotoiniciador de cetona protegida, en el que la unidad estructural de cetona está protegida por un grupo 1,3 dioxolano no sustituido, en las reacciones fotoiniciadas, tales como las ya descritas en la EP-A-1307783. Una ventaja de la utilización del fotoiniciador de cetona protegida de la invención en comparación con el fotoiniciador protegido utilizado en la referencia de la técnica anterior, (en el que el grupo cetona está protegida por un grupo metileno 1,3 dioxolano) es que el fotoiniciador
 15 protegido utilizado en la presente invención es estable a temperatura ambiente y en la presencia de luz o cantidades muy pequeñas de ácido débil, lo que facilita la manufactura y el uso comercial. El grupo protector es sin embargo fácilmente removible bajo condiciones de ácido fuerte.

20 Como se informó en la EP-A-1307783, la fotopolimerización catalizada por ácido usando una especie catiónica y la especie 2,2'-difeníl-4-metilen-1,3-dioxolano no proceden a través de una sencilla polimerización catiónica, sino más bien ocurre rápidamente a través un proceso de un proceso similar a ROMP (Polimerización por Metátesis por Abertura del Anillo) en el que se produce una cetona que es para actuar como fotoiniciador en la segunda fotorreacción.



25 En la presente invención, el grupo metileno está ausente y esta reacción no es posible. Por lo tanto, se esperaba que la reacción de descetalización para desbloquear el fotoiniciador protegido, procedería lentamente. En efecto, el desbloqueo lento se encontró donde el grupo protector era un grupo 4-clorometil dioxolano o 4-metil dioxolano. En lugar de ello, y de forma inesperada, donde el grupo protector era un grupo dioxolano no sustituido, la reacción se encontró que era rápida en presencia de ácidos fuertes, pero no se produjo en presencia de ácidos débiles o luz. En lugar de ello, y de forma inesperada, donde el grupo protector era un grupo dioxolano no sustituido, se encontró que
 30 la reacción que era rápida en presencia de ácidos fuertes, pero no ocurrió en la presencia de ácidos débiles o luz.

Sin desear estar limitado por la teoría, se postula el siguiente mecanismo.



Bajo condiciones anhidras, el fotoiniciador protegido de dioxolano no puede descomponerse mediante la formación de un diol y la regeneración de iniciador original y debe descomponerse a través de un mecanismo diferente. Este

nuevo mecanismo, mostrado más arriba, es muy diferente del mecanismo mediante el cual se descompone el 2,2'-difencil-4-metilen-1,3-dioxolano bajo condiciones ácidas como se describe por Bradley et al y en la EP-A-1307783.

La protonación del grupo metileno en el anillo de dioxolano, que provoca su descomposición, no es posible porque no hay un grupo metileno en el dioxolano no sustituido.

- 5 En la ausencia de cualesquiera materiales de detención de cationes, el dioxolano simple se comporta como un compuesto de carbonilo protegido de cetil y el proceso genera un poliéter al igual que se abre el anillo de dioxolano, generando la cetona original teórica para el anillo de dioxolano. El modo de descomposición más obvia es para el dioxolano para formar epoxietano después de la protonación de uno de los oxígenos del anillo de dioxolano. La reacción de apertura del anillo de dioxolano procede con la formación de una segunda estructura de anillo tensada (un epóxido), que reacciona además para causar la apertura del anillo, que produce el poliéter y más de la cetona que es actuar como un fotoiniciador en una segunda fotorreacción y devolviendo el protón, haciendo la reacción auto catalítica como se muestra arriba.

- 10 La evidencia para apoyar esta teoría ha sido demostrada mediante métodos analíticos utilizando 2-isopropiltioxantona (ITX), un iniciador bien conocido de polimerización de acrilato inducida fotoquímicamente, que ha sido bloqueada utilizando el dioxolano no sustituido para formar el fotoiniciador protegido (o latente) (DITX). Se hicieron los siguientes hallazgos.

(1) Cuando el DITX se somete a espectrometría de masas de ionización química (fase de vapor anhidro que normalmente da iones moleculares protonados muy estables), el ion molecular esperado es casi inexistente pero hay descomposición principalmente por la pérdida de una molécula de epoxietano para dar ITX protonada.

- 20 (2) El espectro de RMN de los experimentos con DITX, muestran que el epoxietano forma un polímero (polioxiétileno) y nada más, diferente de ITX que indica que la razón de la reactividad más alta de lo esperado de DITX al ácido se encuentra en el mecanismo de la formación de epóxido mostrado arriba.

A diferencia del 2,2'-difencil-4-metilen-1,3-dioxolano en la técnica anterior, se ha encontrado que no ocurre la polimerización por radicales libres.

- 25 De acuerdo con la presente invención, el fotoiniciador de cetona protegida está incluido en un sustrato reactivo transformable que comprende constituyentes que son capaces de transformación en una fotorreacción o una reacción fotoiniciada. Por ejemplo, el sustrato reactivo puede ser un sustrato que comprende constituyentes polimerizables, y/o un sustrato que comprende constituyentes entrecruzables y/o un sustrato que comprende constituyentes que cambian de color. Un ejemplo de un sustrato adecuado es una mezcla de resinas y/o monómeros de acrilato.

El sustrato reactivo se puede aplicar como un recubrimiento a la superficie de un soporte.

Los constituyentes del sustrato reactivo son causados a ser transformados en un método que incluye una etapa en la que el fotoiniciador de cetona protegida se desprotege *in situ* para formar las correspondientes especies fotoiniciadoras de cetona para uso en una fotorreacción subsecuente o una reacción fotoiniciada en el método.

- 35 En una realización, la reacción fotoiniciada subsecuente puede involucrar exponer el sustrato reactivo con el fotoiniciador de cetona desprotegida en el mismo a las condiciones de fotorreacción en donde la radiación electromagnética de una longitud de onda/energía adecuadas hace que los constituyentes transformables (por ejemplo, constituyentes polimerizables y/o entrecruzables y/o constituyentes que cambian de color) en el sustrato sufran una transformación (por ejemplo, polimerización y/o entrecruzamiento y/o cambio de color). En esta etapa, la radiación, por ejemplo radiación actínica (tal como radiación UV), se puede aplicar como una irradiación en flujo.

- 40 La exposición del sustrato reactivo con el fotoiniciador de cetona desprotegida en el mismo, a las condiciones de fotorreacción adecuadas, típicamente hace que el fotoiniciador forme una especie reactiva, tal como un radical libre, pero el cual alternativamente puede ser un estado excitado de la molécula. Estas especies reactivas, directa o indirectamente hacen que los constituyentes transformables (por ejemplo, constituyentes polimerizables y/o entrecruzables y/o constituyentes que cambian de color) en el sustrato sufran una transformación (por ejemplo, polimerizables y/o entrecruzables y/o cambio de color).

- 45 Por ejemplo, en algunas realizaciones, las condiciones de fotorreacción pueden conducir directamente a la formación de especies de radicales libres (escisión del enlace unimolecular), o puede conducir indirectamente a la formación de especies de radicales libres por interacción con una especie coiniciadora o sinergista presente en el sustrato reactivo (véase Figura 1).

Típicamente, en realizaciones donde las condiciones de fotorreacción causan la formación o generación de una especie de radicales libres del fotoiniciador de cetona, esta especie de radicales libres iniciará directamente la

transformación de los constituyentes transformables en el sustrato reactivo. Así, por ejemplo, la transformación puede ser una polimerización promovida de radicales libres.

5 En otras realizaciones, el fotoiniciador de cetona desprotegida puede funcionar como un sensibilizador, en cuyo caso se emplea en conjunción con un segundo fotoiniciador adecuado o especies sinérgicos que se incluye en la composición reactiva. En estas realizaciones, las condiciones de fotorreacción hacen que el fotoiniciador de cetona sea promovido a un estado excitado. Esta especie reactiva interactúa con el segundo fotoiniciador o sinergista, por ejemplo transfiriendo su energía a las otras especies, las cuales inician (directa o indirectamente) la transformación de los constituyentes transformables en el sustrato reactivo. En tales realizaciones, donde el fotoiniciador de cetona funciona como un sensibilizador, puede volver a su estado fundamental después de la interacción y así estará disponible para excitación adicional bajo condiciones de fotorreacción adecuadas.

10 En estas realizaciones donde el fotoiniciador de cetona funciona como un sensibilizador, el segundo fotoiniciador pueden ser un fotoiniciador radical o un fotoiniciador catiónico (véase las figuras 2a, 2b y 2c

15 Como se notó anteriormente, el fotoiniciador de cetona protegida es desprotegida *in situ*, en lo que puede considerarse como una primera etapa del método de la invención, y el fotoiniciador de cetona desprotegida se utiliza luego en una reacción fotoiniciada subsecuente.

20 La desprotección puede llevarse a cabo incluyendo en el sustrato reactivo una especie que es capaz de generar ácido en respuesta a un estímulo externo, siendo efectivo el ácido para desproteger el fotoiniciador protegido. Este estímulo externo puede ser expuesto a la radiación electromagnética de una longitud de onda o energía adecuadas que son efectivas para causar generación de ácido a partir de las especies generadores de ácido (véase la Figura 3a, donde "PAG" significa fotogenerador de ácido). Sin embargo, en principio, se pueden emplear otros estímulos externos, tales como la aplicación de energía térmica para causar la generación de ácido a partir de una especie que se puede descomponer térmicamente para producir un catalizador ácido para la desprotección del fotoiniciador protegido. Un ejemplo de una especie de este tipo es un ácido p-tolueno sulfónico bloqueado (véase la Figura 3b, donde "TAG" significa generador de ácido térmico).

25 Por ejemplo el grupo 1,3-dioxolano no sustituido en el fotoiniciador protegido puede por ejemplo ser eliminado en una fotorreacción que tiene lugar bajo condiciones de fotorreacción iniciales, que puede involucrar una dosificación baja energía de radiación, por ejemplo radiación actínica (figura 3a). El fotoiniciador de cetona protegida puede desprotegerse a lo largo de la totalidad del sustrato reactivo o sólo a lo largo de porciones del sustrato reactivo. Para lograr la desprotección a lo largo de sólo porciones del sustrato, esta radiación puede ser aplicada, por ejemplo, en forma de imagen por un láser o a través de una fotoherramienta adecuada (figura 3b, λ_1 aplicada en forma de imagen).

30 Cuando se aplica el sustrato como un recubrimiento sobre un soporte, el fotoiniciador de cetona protegida se puede desproteger a lo largo de la totalidad del soporte o a lo largo de sólo porciones de soporte.

35 Alternativamente, la desprotección se puede lograr mediante la aplicación de un ácido, capaz de causar que la desprotección ocurra directamente, o una especie generadora de ácido la cual es capaz de generar ácido en respuesta a un estímulo externo, sobre una superficie del sustrato reactivo en una etapa separada, tales como por aspersión o impresión por chorro de tinta.

40 El ácido aplicado directamente al sustrato o generado por las especies generadoras de ácido, que se incluye en o aplicado subsecuentemente al sustrato, es adecuado para efectuar la desprotección del fotoiniciador de cetona protegida. En esta conexión, la especie generadora de ácido deben ser una que sea capaz de generar un ácido, o debe ser el propio ácido, de una resistencia adecuada para desproteger el fotoiniciador de cetona desprotegida. Si es necesario, pueden llevarse a cabo pruebas apropiadas para que coincida una especie generadora de ácido con el fotoiniciador de cetona específico seleccionado.

45 En algunas realizaciones, la especie que genera ácido también puede desempeñar un papel como coiniador en la reacción fotoiniciada subsecuente que involucra el fotoiniciador de cetona desprotegida, donde, en la etapa subsecuente, la exposición a la radiación electromagnética de una longitud de onda adecuada provoca la formación de una especie reactiva que interactúa con este coiniador para generar radicales libres, capaces de iniciar la transformación bajo condiciones adecuadas de los constituyentes transformables en el sustrato reactivo, y/o de ácido adicional capaz de iniciar la transformación, bajo condiciones catiónicas, de los constituyentes transformables en el sustrato reactiva y/o causar desprotección adicional de la cetona protegida de una manera autoacelerativa (véase la Figura 4). Esta realización se discute más adelante.

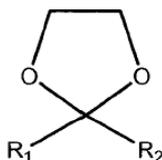
50 Como se mencionó anteriormente, la desprotección del fotoiniciador de cetona puede llevarse a cabo de una manera a modo de imagen, por ejemplo, utilizando una fotomáscara o láser, es decir, el fotoiniciador de cetona se desprotege en las regiones seleccionadas de la superficie del soporte. Esto puede efectuarse mediante exposición de las regiones seleccionadas del sustrato reactivo a la radiación electromagnética de una longitud de onda adecuada para efectuar la desprotección, como se discutió previamente. El resultado es que el fotoiniciador cetona

55

5 está desprotegido solamente en las regiones seleccionadas. Este paso puede ser llevado a cabo a relativamente baja energía. Alternativamente, la desprotección selectiva se puede lograr mediante la aplicación de un ácido y/o la generación de especies de ácido a la superficie del sustrato en una etapa a modo de imagen separada, tal como mediante la impresión por chorro de tinta, de modo que el ácido, y/o el ácido generado por la especie generadora de ácido en respuesta a la exposición a un estímulo externo adecuado, causa que la desprotección ocurra en áreas correspondientes a las áreas en las que se ha aplicado el ácido y/o la especie generadora de ácido. En la etapa subsecuente, la exposición a la radiación electromagnética de una longitud de onda adecuada que es diferente a la longitud de onda de la radiación electromagnética utilizada en la etapa inicial donde la desprotección se llevó a cabo fotoquímicamente, y comparada con el fotoiniciador de cetona dará lugar a la transformación de los constituyentes transformables en el sustrato reactivo solamente en las regiones seleccionadas. La exposición a la radiación electromagnética en esta etapa puede ser de alta energía para lograr un curado rápido.

10 En una metodología alternativa, el fotoiniciador de cetona protegida puede desprotegerse en la primera etapa sobre la superficie entera del soporte. La subsecuente exposición a la radiación electromagnética de una longitud de onda adecuada comparada con el fotoiniciador de cetona es entonces llevado a cabo a modo de imagen en regiones seleccionadas de la superficie del soporte, por ejemplo, utilizando una fotomáscara o un láser. Esta metodología alternativa permite, por ejemplo, llevar a cabo una etapa preliminar en la cual el sustrato reactivo se prepara bajo condiciones (por ejemplo radiación, tal como puede utilizarse en el secado) las que de otro modo podrían ser efectivas para activar el fotoiniciador de cetona, si se desprotegió. Sin embargo, debido a que el fotoiniciador de cetona se protege en esta etapa, no está disponible para ser activado y así se evita cualquier transformación no deseada sustancial de los constituyentes transformables en el sustrato reactivo.

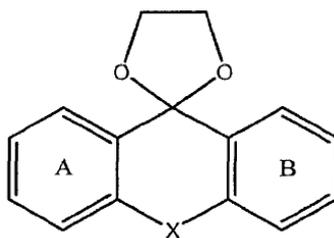
La presente invención también se relaciona con un fotoiniciador de cetona en el que la unidad estructural de cetona está protegida por un grupo 1,3 dioxolano. El fotoiniciador de cetona protegida puede tener la fórmula (I):



en donde R₁ es fenilo o fenilo sustituido;

25 R₂ es fenilo, fenilo sustituido o alquilo sustituido;

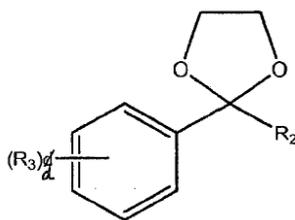
y en donde, cuando cada uno de R₁ y R₂ es fenilo o fenilo sustituido, los respectivos grupos fenilo pueden opcionalmente estar enlazados por una unidad estructural haciendo puente para formar una estructura que tiene la siguiente estructura:



30 donde X es S o >C=O y donde cada uno de los anillos A y B puede ser sustituido;

o en donde R₁ y R₂ pueden estar unidos para formar un sistema de anillo conjugado que es opcionalmente sustituido.

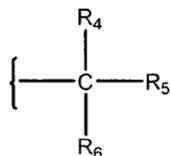
En una realización, el fotoiniciador de cetona protegida tiene la fórmula:



5 donde d es 1 a 5 y donde cada R₃ es independientemente hidrógeno o un sustituyente seleccionado de alquilo (por ejemplo C₁₋₄ alquilo), arilo (por ejemplo fenilo o fenilo sustituido), alquiltio (por ejemplo, C₁₋₄ alquil tio), aril tio (por ejemplo, donde el arilo es fenilo o fenilo sustituido, por ejemplo sustituido por alquilo tal como C₁₋₄ alquilo) o heterociclo (por ejemplo morfolino); y R₂ es fenilo o fenilo sustituido o alquilo sustituido.

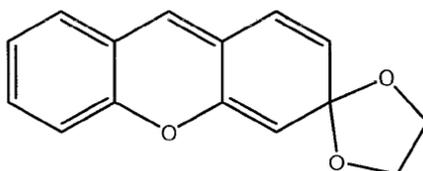
Donde R₂ es fenilo sustituido, los sustituyentes en el fenilo se pueden seleccionar de alquilo, o alquilo sustituido, fenilo o fenilo sustituido.

Donde R₂ es alquilo sustituido, los sustituyentes se pueden seleccionar de uno o más de hidroxilo, hidroxialquilo, alcoxi, arilo, alquilarilo, amino, heterociclo, tal como morfolino. Por ejemplo, R₂ puede ser



10 en el que R₄, R₅ y R₆ son seleccionados cada uno independientemente de hidrógeno, hidroxilo, hidroxialquilo, alcoxi, alquilo, arilo, amino o heteroarilo.

15 Alternativamente, R₁ y R₂ pueden estar unidos para formar un sistema de anillos conjugado en el que la cetona del fotoiniciador base está en conjugación con al menos un anillo aromático. Por ejemplo, R₁ y R₂ pueden estar unidos entre sí para formar un sistema de anillo heterocíclico conjugado tal como un sistema de anillo de fluorona que tiene la estructura:



que puede ser opcionalmente sustituido.

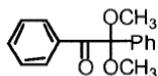
20 Como se señaló anteriormente, el método de la invención es aplicable a sustratos reactivos en donde el sustrato comprende constituyentes que cambian de color, que incluye cromóforos per se. Sin embargo, en las aplicaciones actuales, se prevé que el cambio de color se llevará a cabo durante un entrecruzamiento y/o proceso de polimerización para permitir que sean identificadas las áreas en la que la reacción ha tenido lugar. El violeta del cristal leuco es un cromóforo importante en este sentido (formadores de color latentes generalmente se denominan "tintes leuco"). Otros colorantes leuco a los que puede aplicarse el método de la invención incluyen leucoxantano y leucofluoranos.

30 Con referencia ahora a la Figura 5, y como se ha discutido en general más arriba, el fotoiniciador protegido, o latente, es más comúnmente como un fotoiniciador protegido (iniciador A) cuya protección se elimina en una reacción que tiene lugar bajo condiciones preliminares. Tales condiciones preliminares pueden incluir el uso de otro fotoiniciador (iniciador B), que, cuando se expone a la radiación electromagnética de una longitud de onda/energía apropiada, es capaz de interactuar con el fotoiniciador latente para provocar que el fotoiniciador latente se convierta en iniciador A. La presente invención, a menos que se indique otra cosa, se describirá con referencia a tal modo de activación del fotoiniciador latente. Hay entonces el uso total de dos fotorreacciones que necesitarán incluir la aplicación de la radiación electromagnética a dos longitudes de onda distintas. En particular se puede emplear una fuente de baja potencia de radiación en una primera o fotorreacción preliminar, que puede utilizarse en lograr una
35 exposición a modo de imagen del sustrato, y se aplica una dosificación más alta de radiación subsecuentemente

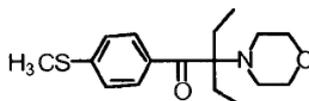
- como un flujo en conexión con una segunda fotorreacción en la que se transforma el sustrato reactivo. Preferiblemente, se utiliza un láser en la aplicación de la fuente de baja energía a modo de imagen de radiación actínica. En contraste con el proceso con haluro de plata descrito anteriormente, en el que la eficiencia cuántica para la formación de átomos de plata durante la etapa de exposición inicial es uno o menos; en la presente invención, la eficiencia cuántica para la formación de iniciador A, bajo reacciones preliminares de fotorreacción, puede ser mucho mayor que uno. a saber un fotón provoca que muchas moléculas iniciadoras protegidas sean desbloqueadas, creando así muchas moléculas del iniciador A. La exposición subsecuente del sustrato a la radiación actínica en la segunda etapa causa que el iniciador A polimerice y/o entrecruce el sustrato y/o causa que ocurra un cambio de color en el sustrato. Adicionalmente, mediante el uso de una combinación seleccionada cuidadosamente del iniciador A y la longitud de onda de radiación utilizada en la segunda etapa, el iniciador A puede ser hecho para interactuar con un tercer iniciador (iniciador C), también aplicado con el sustrato y el cual por sí mismo no se absorbe en la longitud de onda de la radiación utilizada en la primera o segunda etapa, a través de un mecanismo de sensibilización, en donde el iniciador C también puede causar polimerización y/o entrecruzamiento y/o cambio de color ocurrir en el sustrato, así como el desbloqueo adicional del iniciador A protegido.
- 5 Tal método que incorpora la presente invención también utiliza así una etapa de amplificación autoacelerativa, en la cual se lleva a cabo una segunda reacción fotoquímica, subsecuentemente a una reacción preliminar, preferiblemente reacción fotoquímica.

La estructura 1,3 dioxolano no sustituida puede ser producida a partir de un material de partida fotoiniciador de cetona por la persona experta usando la química convencional. En este aspecto puede hacerse referencia a J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 2001, 1807-1815 and Tetrahedron Letters 42 (2001) 1789-1791.

La reacción de apertura del anillo de dioxolano es aplicable a la formación de todo un rango de especies iniciadoras y coiniadoras funcionales cetónicas que van de tales materiales simples bien conocidos como bencil dimetil cetil a través de materiales exóticos tales como di-yodo butoxi fluorona (un fotoiniciador activo viable utilizado para estereolitografía). Cuando se hace en la forma de los 1,3 dioxolanos no sustituidos requeridos, los compuestos resultantes actúan como "fotoiniciadores latentes ", capaces de ser activados por los generadores de ácido térmicos o por bajas dosis de luz sobre la formación de cantidades catalíticas de ácido a partir de iniciadores catiónicos. Ejemplos de tales fotoiniciadores de cetona son:

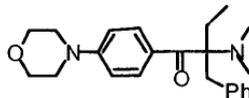


2,2-dimetoxi-2-fenil acetofenona

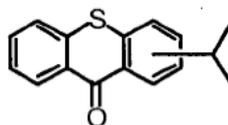


30

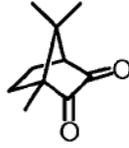
2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolino propan-1-ona



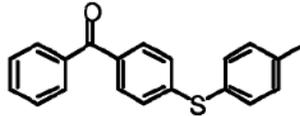
2-bencil-2-N,N-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona



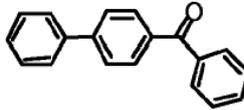
35 Isopropiltioxantona



Canforquinona

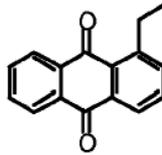


[4-(4-metilfeniltio)fenil]fenil cetona

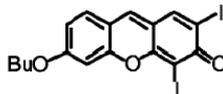


5

4-fenilbenzofenona



2-etilantraquinona



10 di-yodobutoxilfluorona

Otros fotoiniciadores de cetona que se pueden usar como la base para la preparación de un fotoiniciador protegido son difenil cetona, dietoxiacetofenona, 1-hidroxi-ciclohexil-fenil cetona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona, diversos benzoin éteres, así como la dietoxiacetofenona y 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, y 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona y éteres de los mismos.

15 A modo de ejemplo, el fotoiniciador de cetona que va a ser protegido de acuerdo con la presente invención se puede seleccionar de las siguientes publicaciones, que pueden superponerse en su divulgación. Cualquier referencia a una especie en estas listas, que no es un fotoiniciador de cetona, es involuntaria, y debe ser desatendida:

Fotoiniciadores divulgados en la US-7585611B

20 benzoina y benzoin alquil éteres tales como el benzoina, benzoin metil éter, benzoin etil éter, y benzoin isopropil éter;

acetofenonas tales como acetofenona, 2,2-dimetoxi-2-fenil acetofenona, 2,2-dietoxi-2-fenil acetofenona, y 1,1-dicloroacetofenona;

aminoacetofenonas, tales como 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinoaminopropanona -1,2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)butan-1-ona, y N,N- dimetil aminoacetofenona;

25 antraquinonas tales como 2-metilantraquinona, 2-etilantraquinona, 2-t-butil-antraquinona, y 1-cloroantraquinona;

tioxantonas tales como 2,4-dimetiltioxantona, 2,4-dietiltioxantona, 2-clorotioxantona y 2,4-diisopropiltioxantona;

cetales, tales como acetofenona dimetil cetal y bencil dimetil cetal;

benzofenonas o xantonas tales como benzofenona y 4,4'-bisdietilaminobenzofenona;

óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil difenil fosfina.

5 Fotoiniciadores divulgados en la EP-1487888A

Benzoinas;

benzoin éteres, tales como benzoina, benzoin metil éter, benzoin etil éter y benzoin isopropil éter, benzoin fenil éter y benzoin acetato;

acetofenonas, tales como acetofenona, 2,2-dimetilacetofenona y 1,1-dicloroacetofenona;

10 bencilo, bencil cetales, tales como bencil dimetil cetal y bencil dietil cetal;

2-metil-1-(4metiltiofenil)-2-morfolino-1-propanonas, que están disponibles comercialmente bajo el nombre Irgacure®;

antraquinonas, tales como 2-metilantraquinona, 2-etilantraquinona, 2-tert-butilantraquinona, 1-cloroantraquinona y 2-amilantraquinona, trifenilfosfina, óxido de benzoilfosfina (Luzirin TPO, BASF);

benzofenonas, tales como benzofenona y 4,4'-bis(N,N'-dimetilamino)benzofenona,

15 tioxantonas y xantonas,

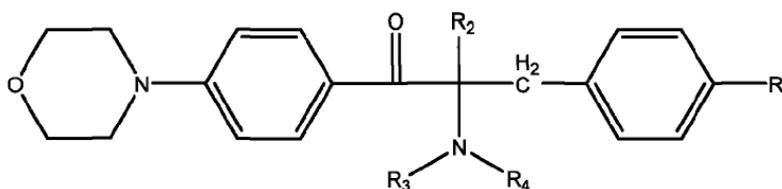
1-fenil-1,2-propandiona 2-O-benzoiloxima,

1-aminofenil cetonas;

1-hidroxifenil cetonas, tales como 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, fenil 1-hidroxiisopropil cetona y 4-isopropilfenil 1-hidroxiisopropil cetona, y 2-bencil-2,2-dimetilamino-1-(4-N-morfolinofenil)-1-butanona,

20 Fotoiniciadores divulgados en la US-7425585B

Un fotoiniciador de fórmula:



R₁ es C₁-C₁₂ alquilo recto o ramificado;

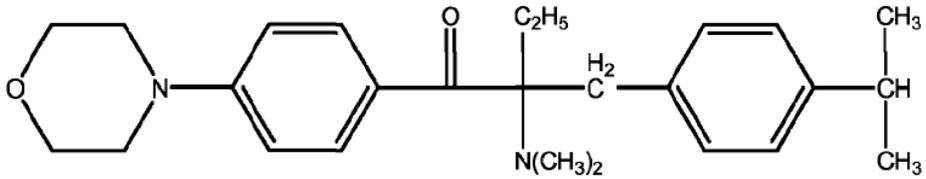
R₂ es C₁-C₄ alquilo recto o ramificado;

25 R₃ y R₄ independientemente uno de otro son C₁-C₈ alquilo recto o ramificado

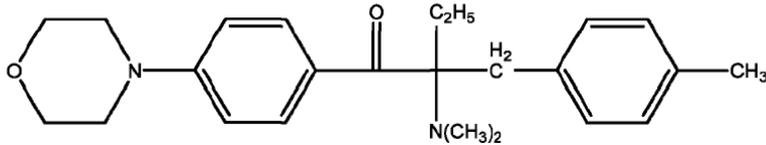
C₁-C₁₂ Alquilo es recto o ramificado y es, por ejemplo C₁-C₁₀, C₁-C₈, C₁-C₆, C₁-C₄, C₆-C₁₀, C₈-C₁₀, C₆-C₈, C₄-C₈ o C₄-C₁₀ alquilo. Ejemplos son metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, tert-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, 2,4,4-trimetilpentilo, 2-etilhexilo, octilo, nonilo, decilo y dodecilo.

30 R₁ es por ejemplo C₁-C₄ alquilo recto o ramificado, en particular metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, isobutilo y n-butilo. R₂ es por ejemplo metilo, etilo o propilo, en particular etilo y R₃ y R₄, en particular, independientemente uno de otro son C₁-C₄ alquilo recto o ramificado, en particular metilo.

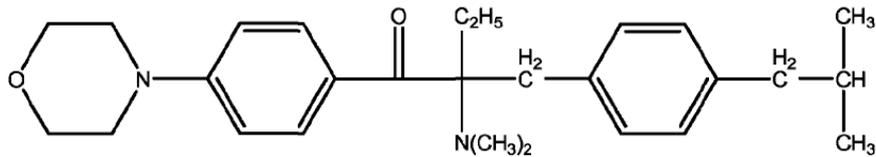
Ejemplos son



1-[4-morfolinofenil]-2-dimetilamino-2(4-isopropilbencil)-butan-1-ona

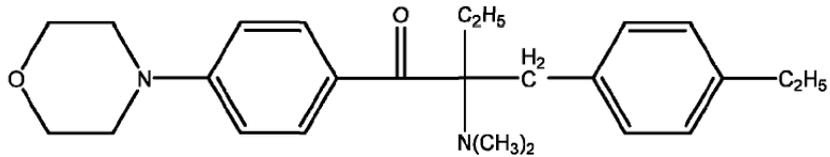


1-[4-morfolinofenil]-2-dimetilamino-2(4-metilbencil)-butan-1-ona

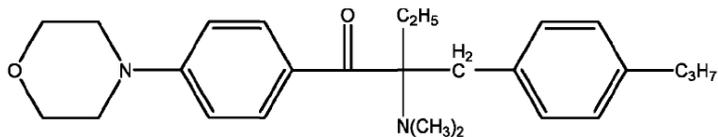


5

1-[4-morfolinofenil]-2-dimetilamino-2[4-(2-metilprop-1-il)-bencil]-butan-1-ona

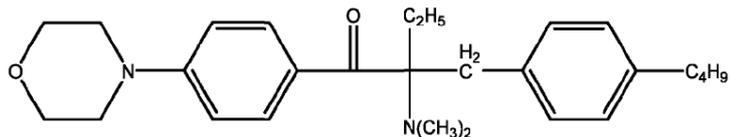


1-[4-morfolinofenil]-2-dimetilamino-2(4-etilbencil)-butan-1-ona



10

1-[4-morfolinofenil]-2-dimetilamino-2(4-n-propilbencil)-butan-1-ona



1-[4-morfolinofenil]-2-dimetilamino-2(4-n-butilbencil)-butan-1-ona

Ejemplos adicionales de fotoiniciadores divulgados en la US-7425585B son

1. Tioxantonas

- 15 Tioxantona, 2-isopropiltioxantona, 2-clorotioxantona, 2-dodeciltioxantona, 2,4-dietiltioxantona, 2,4-dimetiltioxantona, 1-metoxicarboniltioxantona, 2-etoxicarboniltioxantona, 3-(2-metoxietoxicarbonil)-tioxantona, 4-

butoxicarboniltioxantona, 3-butoxicarbonil-7-metiltioxantona, 1-ciano-3-clorotioxantona, 1-etoxicarbonil-3-clorotioxantona, 1-etoxicarbonil-3-etoxitioxantona, 1-etoxicarbonil-3-aminotioxantona, 1-etoxicarbonil-3-fenilsulfuriltioxantona, 3,4-di-[2-(2-metoxietoxi)-etoxicarbonil]-tioxantona, 1-etoxicarbonil-3-(1-metil-1-morfolinoetil)-tioxantona, 2-metil-6-dimetoximetil-tioxantona, 2-metil-6-(1,1-dimetoxibencil)-tioxantona, 2-morfolinometiltioxantona, 2-metil-6-morfolinometiltioxantona, N-aliltioxantona-3,4-dicarboximida, N-octiltioxantona-3,4-dicarboximida, N-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-tioxantona-3,4-dicarboximida, 1-fenoxitioxantona, 6-etoxicarbonil-2-metoxitioxantona, 6-etoxicarbonil-2-metiltioxantona, polietilenglicol éster de ácido tioxantona-2-carboxílico, cloruro de 2-hidroxi-3-(3,4-dimetil-9-oxo-9H-tioxanton-2-ilo)-N,N,N-trimetil-1-propanamino;

2. Benzofenonas

10 benzofenona, 4-fenil benzofenona, 4-metoxi benzofenona, 4,4'-dimetoxi benzofenona, 4,4'-dimetil benzofenona, 4,4'-diclorobenzofenona, 4,4'-bis(dimetilamino)-benzofenona, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona, 4-metil benzofenona, 2,4,6-trimetilbenzofenona, 4-(4-metiltiofenil)-benzofenona, 3,3'-dimetil-4-metoxi benzofenona, metil-2-benzoilbenzoato, 4-(2-hidroxietiltio)-benzofenona, 4-(4-toluitio)-benzofenona, cloruro de 4-benzoil-N,N,N-trimetilbencenometanaminio, monohidrato del cloruro de 2-hidroxi-3-(4-benzoilfenoxi)-N,N,N-trimetil-1-propanamino, 15 4-(13-acriolil-1,4,7,10,13-pentaoxatridecil)-benzofenona, cloruro de 4-benzoil-N,N'dimetil-N-[2-(1-oxo-2-propenil)oxi]etil-bencenometanaminio;

3. Cumarina

20 Cumarina 1, Cumarina 2, Cumarina 6, Cumarina 7, Cumarina 30, Cumarina 102, Cumarina 106, Cumarina 138, Cumarina 152, Cumarina 153, Cumarina 307, Cumarina 314, Cumarina 314T, Cumarina 334, Cumarina 337, Cumarina 500, 3-benzoil cumarina, 3-benzoil-7-metoxicumarina, 3-benzoil-5,7-dimetoxicumarina, 3-benzoil-5,7-dipropoxicumarina, 3-benzoil-6,8-diclorocumarina, 3-benzoil-6-cloro-cumarina, 3,3'-carbonil-bis[5,7-di-(propoxi) cumarina], 3,3'-carbonil-bis(7-metoxicumarina), 3,3'-carbonil-bis(7-dietilamino-cumarina), 3-isobutirolcumarina, 3-benzoil-5,7-dimetoxi-cumarina, 3-benzoil-5,7-dietoxi-cumarina, 3-benzoil-5,7-dibutoxicumarina, 3-benzoil-5,7-di(metoxietoxi)-cumarina, 3-benzoil-5,7-di(aliloxi)cumarina, 3-benzoil-7-dimetilaminocumarina, 3-benzoil-7-dietilaminocumarina, 3-isobutirol-7-dimetilaminocumarina, 5,7-dimetoxi-3-(1-naftoil)-cumarina, 5,7-dietoxi-3-(1-naftoil)-cumarina, 3-benzoilbenzo[f]cumarina, 7-dietilamino-3-tienoilcumarina, 3-(4-cianobenzoil)-5,7-dimetoxicumarina, 3-(4-cianobenzoil)-5,7-dipropoxicumarina, 7-dimetilamino-3-fenilcumarina, 7-dietilamino-3-fenilcumarina, los derivados de cumarina divulgados en la JP 09-179299-A y la JP 09-325209-A, por ejemplo 7-[(4-cloro-6-(dietilamino)-S-triazin-2-il)amino]-3-fenilcumarina;

30 4. 3-(aroilmetilen)-tiazolinas

3-metil-2-benzoimetilen- β -naftotiazolina, 3-metil-2-benzoilmetilen-benzotiazolina, 3-etil-2-propionilmetilen- β -naftotiazolina;

5. Rodaninas

35 4-dimetilaminobenzalrodanina, 4-dietilaminobenzalrodanina, 3-etil-5-(3-octil-2-benzotiazolinilideno)-rodanina, los derivados de rodanina, fórmulas [1], [2], [7], divulgadas en la JP 08-30019A;

6. Otros compuestos

40 acetofenona, 3-metoxiacetofenona, 4-fenilacetofenona, bencil, 4,4'-bis(dimetilamino)bencilo, 2-acetilnaftaleno, 2-naftaldehído, derivados de ácido dansilo, 9,10-antraquinona, antraceno, pireno, aminopireno, perileno, fenantreno, fenantrenoquinona, 9-fluorenono, dibenzosuberono, curcumina, xantona, cetona de tio-Michler, α -(4-dimetilaminobencilideno) cetonas, por ejemplo 2,5-bis(4-dietilaminobencilideno)ciclopentanona, 2-(4-dimetilaminobencilideno)-indan-1-ona, 3-(4-dimetilamino-fenil)-1-indan-5-il-propenona, 3-feniltioftalimida, N-metil-3,5-di(etiltio)-ftalimida, N-metil-3,5-di(etiltio)ftalimida, fenotiazina, metilfenotiazina, aminas, por ejemplo N-fenilglicina, etil 4-dimetilaminobenzoato, butoxietil 4-dimetilaminobenzoato, 4-dimetilaminoacetofenona, trietanolamina, metildietanolamina, dimetilaminoetanol, 2-(dimetilamino)etil benzoato, p-dimetilaminobenzoato,

45 Un ejemplo de un método de fotopolimerización que realiza esta invención involucra típicamente una irradiación inicial de una película que contiene un fotoiniciador catiónico (producción de ácido), acrilato y fotoiniciador latente basado en 1,3-dioxolano no sustituido. Esta irradiación es rápida y eficiente, como el polímero formado en esta etapa puede ser mínimo y no causar cualquier vitrificación, que es un límite privilegiado en las velocidades de reacción. El ácido producido por el iniciador catiónico causa que el grupo dioxolano sea eliminado y el fotoiniciador subyacente sea generado. Subsecuente a la exposición a modo de imagen de energía baja, el sistema puede ser irradiado en flujo con luz de longitud de onda fuera del rango de absorción del iniciador catiónico con el fin de evitar una fotólisis adicional y la formación de ácido, pero dentro del rango de absorción del iniciador formado a partir de la escisión del anillo de dioxolano, de tal manera que el iniciador así formado pueda causar polimerización y/o entrecruzamiento y/o cambio de color a ocurrir en el sustrato en el que se ha formado. Esta irradiación no es a modo de imagen y por lo tanto puede involucrar dosificaciones mucho más altas de la luz en un tiempo relativamente corto.

Una aplicación para este ejemplo es el de la formación de imágenes directas por láser de recubrimientos capaces de formar imágenes fotográficas. La tecnología elimina el cuello de botella de tener que entregar toda la energía de polimerización a través del láser de una manera a modo de imagen. Un ejemplo de esta tecnología es resumido en el esquema de flujo de la figura 6 de los dibujos acompañantes.

- 5 Preferiblemente, en general, las especies productoras de ácido catiónicos tales como sales de sulfonio y yodonio y los compuestos organometálicos formadores de sal se utilizan en la consecución de la conversión del fotoiniciador protegido aunque las α -sulfoniloxicetonas también se pueden utilizar como especies productoras de ácido catiónicos. Estos compuestos son ejemplificados por lo siguiente:

10 bis-hexafluorofosfato o bis-hexafluoroantimoniato de bis[4-(difenilsulfonio)-fenil]sulfuro el cual puede estar opcionalmente en combinación con un mono- o hexafluorofosfato o hexafluoroantimoniato de poli-[4-(feniltiodifenil)] sulfonio;

bis-hexafluorofosfato de bis[4-(di(4-(2-hidroxietyl)fenil) sulfonio)-fenil] sulfuro;

bis-hexafluoroantimoniato de bis[4-(di(4-(2-hidroxietyl)fenil) sulfonio)-fenil] sulfuro;

hexafluorofosfato de (η^6 -2,4-(ciclopentadienil)[(1,2,3,4,5,6- η)-(metiletil) benceno]-hierro(II);

- 15 hexafluorofosfato de 4-isopropil-4-metil difenilyodonio;

hexafluorofosfato de difenilyodonio;

tetrakis-(penta-fluorofenil)borato de 4-isopropil-4-metil difenilyodonio;

tetrakis-(penta-fluorofenil)borato de difenilyodonio y;

2'-hidroxi-2-fenil-3-toluenosulfoniloxipropiofenona.

- 20 Es posible un amplio rango de formulaciones. Preferiblemente, para el fotoiniciador productor de ácido, la cantidad empleada es de hasta 5% en peso, por ejemplo en el rango de 0.25 a 5% en peso del material sobre el que actúa. Para el fotoiniciador protegido, el rango de trabajo práctico es de hasta 10%, por ejemplo 0.25 a 10% en peso del sustrato sobre el que actúa. En una realización, la cantidad de fotoiniciador protegido puede estar en el rango de 3-10% en peso del sustrato.

- 25 Aunque es poco probable que este proceso será capaz de igualar completamente el proceso general con haluro de plata en términos de fotosensibilidad, no obstante, permite que se obtengan productos que incrementan considerablemente la productividad de los procesos de formación de imágenes dependientes de curado por radiación electromagnética. La experiencia práctica ha demostrado que es particularmente conveniente trabajar en el rango UV. Con los fotoiniciadores latentes de 1,3 dioxolano no sustituidos y los fotoiniciadores productores de ácido antes mencionados, se puede usar la irradiación UV de una longitud de onda relativamente corta en la primera reacción fotoquímica y la irradiación UV de una longitud de onda más larga en la segunda reacción fotoquímica, o viceversa.

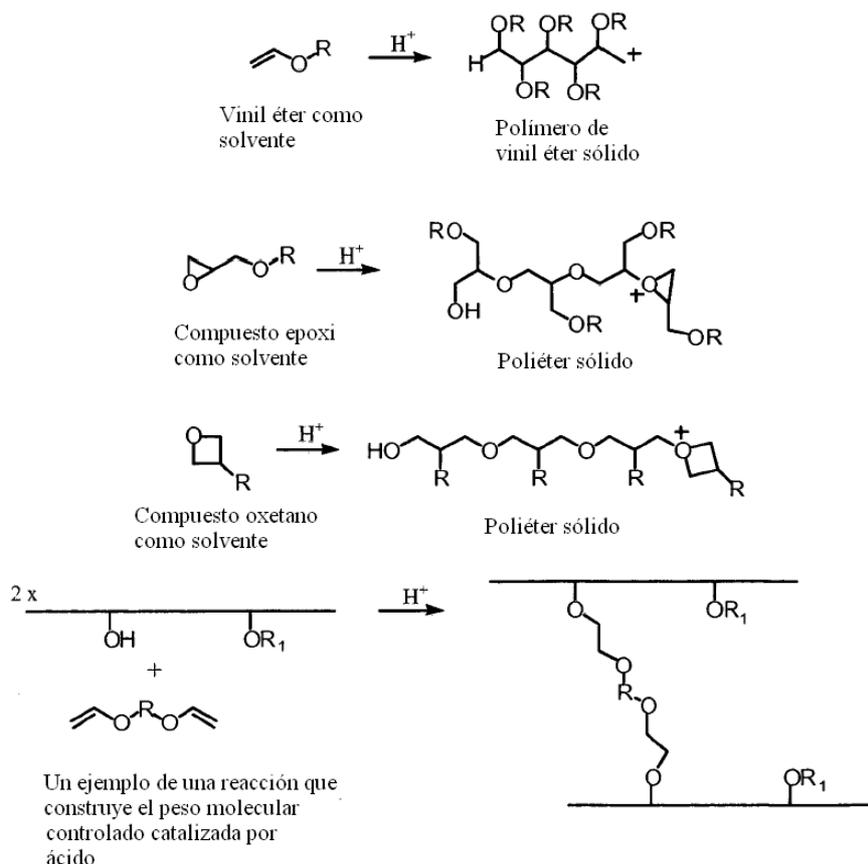
- 35 Un segundo procedimiento que incorpora este procedimiento es en el campo de las tintas formadoras de imágenes fotográficas para la formación secuencial (SBU) donde los sistemas catiónicos son preferibles debido a sus propiedades físicas ventajosas. Este procedimiento demuestra la versatilidad del método de la invención. Uno de los materiales que se pueden hacer en forma protegida donde la cetona está protegida por un anillo de dioxolano no sustituido es isopropiltioxantona (ITX). Las tioxantonas son particularmente adecuadas como sensibilizadores para las sales de yodonio. Como las sales de yodonio son en sí mismas generadoras de catalizadores ácidos para la polimerización catiónica, la posibilidad de que se utilicen en un sistema auto sensibilizante es aparente y provee un medio de incrementar los rendimientos cuánticos. La irradiación inicial de la sal de yodonio directamente en una manera a modo de imagen resulta en la producción de una pequeña cantidad de catalizador de polimerización de ácido. La película resultante es sensible a una reacción autoacelerativa cuando se irradia en flujo con radiación casi visible. Esta sensibilidad incrementada se abre el camino para el uso de la formación de imágenes directas de láser con la dieléctrica SBU formadora de imágenes fotográficas. Un ejemplo de esta tecnología se resume en el esquema de flujo de la figura 7 de los dibujos acompañantes.

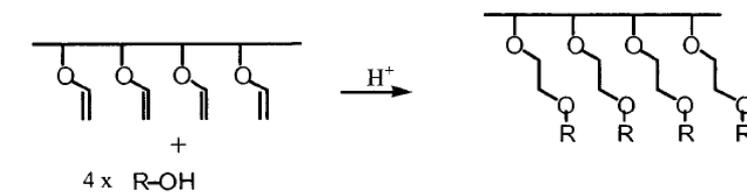
- 45 Como se ha incrementado el número de tableros producidos por la industria del tablero del circuito impreso, también lo han hecho las preocupaciones sobre el impacto ambiental de los procesos de fabricación de tableros, especialmente con respecto a la emisión de vapores que son difíciles de contener o recoger y reprocesar. Un proceso responsable para la generación de emisiones de vapores orgánicos es la aplicación, mediante diversos métodos de recubrimiento, de Máscaras de Soldadura formadora de imágenes fotográficas Líquida (LPISM). En este proceso, el PCB está completamente recubierto con una formulación líquida que contiene solvente. Después del recubrimiento, los tableros se secan en un horno para evaporar el solvente y producir un recubrimiento fotosensible

libre de pegajosidad. La exposición a modo de imagen del recubrimiento y el desarrollo subsecuente, bien sea por carbonato acuoso o en solventes orgánicos permite la formación de aberturas en la máscara para los propósitos de la colocación del componente o el conector. Esta tecnología se resume en el esquema de flujo de la Figura 8 de los dibujos acompañantes. Haciendo frente a los requerimientos reglamentarios cada vez más estrictos, se hará necesaria la tecnología de control para reducir o eliminar las emisiones de vapores, en particular durante la etapa de secado. Unos pocos fabricantes se han aventurado a introducir los LPISM a base de agua en el mercado, pero éstos parecen ser técnicamente inferiores a los productos a base de solventes tradicionales.

El uso de un iniciador generador de fotoácido (iniciador catiónico) en conjunción con un iniciador de radicales libres bloqueados de dioxolano permite la formulación de un LPISM de sólidos al 100%. Este sistema tiene la ventaja de que no contiene solventes y por lo tanto no produce emisiones. Tal formulación de sólidos al 100%, que puede hacerse libre de pegajosidad sobre exposición a catalizadores ácidos, pero mientras que se mantiene desarrollando en un medio adecuado, se puede hacer siguiendo las enseñanzas de la presente invención. El LPISM así producido puede ser secado por UV, siendo calentado para completar el proceso de solidificación y para garantizar el desbloqueo completo. Subsecuentemente puede ser reexpuesto para representar la formulación y aún ser revelado y finalmente curado de una manera familiar para la industria. El uso de fotoiniciadores latentes bloqueados de dioxolano conserva el iniciador de radicales durante la etapa de formación de imágenes, mientras que el revestimiento es secado por UV. La secuencia de proceso se muestra mediante el diagrama de flujo en la figura 9.

Se puede utilizar una variedad de metodologías para efectuar el secado por UV. Se pueden utilizar vinil éteres, epóxidos cicloalifáticos y compuestos de oxetano como solventes polimerizables. Alternativamente, es viable el uso de tales materiales como agentes de entrecruzamiento para resinas funcionalizadas. También se puede emplear el uso de resinas reactivas, y construir el peso molecular de resinas por reacción catiónica. Por último, es posible utilizar una resina funcional vinil éter y hacerla reaccionar bajo condiciones catiónicas con un solvente funcional hidroxilo o viceversa. Dicha tecnología puede ser representada por lo siguiente:





Un ejemplo de una absorción catalizada por ácido de solvente por reacción con polimero

Se encuentran aplicaciones similares en la manufactura de placas de impresión flexográfica y otros sistemas de impresión de imágenes.

5 Un ejemplo adicional de la utilización de fotoiniciadores latentes está en el campo de los fotoiniciadores activos de luz visible. El uso de estos iniciadores requiere que se configuren áreas de trabajo como zonas de "luz roja", que proveen un entorno extremadamente difícil para trabajar. Se pueden producir formulaciones empleando la utilización de esta invención para producir fotoiniciadores bloqueados de luz visible, los cuales se hacen sensibles a la luz visible sólo después de la activación. Se derivan de ella beneficios de producción y manipulación sustanciales.

10 Aún otra aplicación está en el curado de películas transparentes gruesas en conjunción con la tecnología de lámparas Excimer de alta intensidad. Una baja concentración de iniciador, mientras que es necesaria para minimizar la densidad óptica en los recubrimientos espesos, no es normalmente adecuada para efectuar la polimerización. Así, la elección del fotoiniciador utilizado para el curado de las películas gruesas está limitada a aquellas que se someten a fotoblanqueo, por ejemplo óxidos de acilfosfina. Con formulación cuidadosa, el uso de una baja concentración de iniciador catiónico en conjunción con un iniciador de radicales libres bloqueado con dioxolano, da como resultado en

15 la marcha, la formación in situ del iniciador de radicales libres durante la irradiación por luz UV. Por lo tanto, debido a que la absorción de luz de iniciadores protegidos de dioxolano es una longitud de onda más corta que su iniciador original, la densidad óptica se puede controlar con solamente una pequeña cantidad de iniciador de radicales libres que están presentes en cualquier momento. Lámparas Excimer de alta intensidad son particularmente adecuadas para esta aplicación tal como la salida monocromática cerca de las lámparas Excimer es capaz de realizar fotólisis a

20 bajas concentraciones de iniciadores catiónicos sensibles de longitud de onda corta en películas claras muy gruesas.

Los iniciadores latentes descritos aquí no se limitan a ser desbloqueados mediante procesos fotoquímicos que producen unidades estructurales de ácido. Cualquier ácido bloqueado de fuerza suficiente, por ejemplo un ácido toluenosulfónico bloqueado, especialmente el ácido p-toluenosulfónico, será, en desbloqueo, catalizará la ruptura del

25 anillo de dioxolano en los fotoiniciadores latentes. Ejemplos de tales compuestos que se pueden utilizar son los superácidos bloqueados producidos por King Industries. Estos pueden ser desbloqueados térmicamente y pueden ser útiles para un número de los ejemplos dados aquí, especialmente los LPISM sólidos al 100% y dar un manejo mejorado de los procesos viables iniciados.

30 En resumen, la química delineada aquí provee la síntesis de un fotoiniciador bloqueado por un método sintético prescrito, por ejemplo por reacción de un grupo carbonilo para formar un anillo de dioxolano, como fotoiniciador latente.

La tecnología es útil en las siguientes aplicaciones:

1. Formación de imágenes primarias y secundarias (industria de las PCB).
2. Sensibilización iniciada de UV de iniciadores visibles.
- 35 3. Haciendo formulaciones activas visibles de fácil manejo
4. Controlando el curado de las películas gruesas.
5. Mejorando la vida útil de las formulaciones de curado UV.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

40 Preparación de 2-isopropiltioxantona protegida con 1,3 dioxolano (DITX)

En un, matraz de fondo redondo de 3 bocas, de 5000 ml, equipado con agitador mecánico en la parte superior, condensador de reflujo conectado a un depurador de hidróxido de sodio y entrada de nitrógeno se disolvió una solución de 2-ITX (700 g, 2.752 M) en cloruro de tionilo (3262g, 2000 ml, 27.42M, 10 eq Mol). Bajo una corriente de nitrógeno esta solución vino tinto se calentó a reflujo (temperatura interna = 80°C) con agitación durante 4.5 horas.

5 La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente durante la noche bajo una presión positiva de nitrógeno. La mezcla de reacción de color vino tinto se transfirió a un evaporador rotatorio y el exceso de cloruro de tionilo se eliminó bajo presión reducida (la temperatura del baño de agua se mantuvo a 40°C). El aceite móvil se recogió en tolueno (1050 ml) y luego se agregó gota a gota, bajo una atmósfera de nitrógeno, durante 1.5 horas, a una solución de metóxido de sodio previamente preparada y agitada vigorosamente (595 g, 11.014 M, 4.0 eq Mol) en metanol (2100 ml) a una velocidad tal como para mantener la temperatura del recipiente entre 0-10°C. Una vez completada la adición, se retiró el baño de enfriamiento y el contenido del recipiente se dejó calentar a temperatura ambiente durante 1 hora.

Se agregó agua del grifo al baño de enfriamiento y se continuó la agitación durante una hora más. La mezcla de reacción se transfirió entonces a un evaporador rotatorio y el metanol se eliminó bajo presión reducida. El residuo resultante se detuvo en una mezcla agitada vigorosamente de tolueno (1.0 l) y agua (3.5 litros). Se continuó la agitación durante 20 minutos a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se transfirió entonces a un embudo de separación y se dejó sedimentar durante 15 minutos. La capa de tolueno se volvió a lavar con agua (1.75 L) y se dejó separar. La capa superior de tolueno se retiró del separador, se secó sobre sulfato de sodio y se almacenó en el congelador durante la noche. La solución de tolueno se filtró entonces a través de Celita y el filtrado de color naranja/marrón resultante se transfirió a un evaporador rotatorio y tolueno se eliminó bajo presión reducida para dar 9,9-Dimetoxi-2isopropiltioxantona crudo como un aceite de color marrón pálido.

A el aceite de 9,9-dimetoxi-2-ITX crudo (2848 g, 9.48 M) se agregó THF (2.4 litros), alcanfor de ácido sulfónico (39.0 g, 0.1678 M, 1.7Mol%) y etilen glicol (1536 g, 1380 ml, 24.74 M, 2.6 eq Mol) y la agitación se comenzó a temperatura ambiente. La agitación se continuó durante el fin de semana donde una comprobación de finalización reveló que todo el 9,9-dimetoxi-2-ITX se había consumido. La mezcla de reacción se transfirió entonces a un evaporador rotatorio y los compuestos orgánicos se eliminaron bajo presión reducida (baño a 40°C). El residuo de destilación enfriado se disolvió en DCM (4.0 L) y se lavó de nuevo con solución de bicarbonato de sodio al 5% (2 x 4.0 L) y agua (2 x 5.0 L). La capa orgánica se secó entonces sobre sulfato de sodio, se filtró a través de Celita, la torta se lavó con DCM (1 x 1.0 L) y el filtrado separado a un aceite de color marrón en el evaporador rotatorio ((baño de agua = 40°C a 10 mbar).)

El aceite crudo se purificó durante la manipulación hasta eliminar el material de partida sin reaccionar, se disolvió en tolueno (10L) y luego se filtró a través de alúmina básica (3 kg) (prelavado con tolueno (10 L)). Un total de tres filtraciones se llevaron a cabo donde se regeneró la alúmina básica entre filtraciones por lavado con DCM (2 L), metanol (2 x 2 L) y, finalmente, tolueno (1 x 5 L). El filtrado resultante se concentró en el evaporador rotatorio hasta aproximadamente la mitad del volumen, se filtró el esmalte a través de papel de filtro GFIF (para eliminar las finas de alúmina) y luego regresaron al evaporador rotatorio y se concentró además a un aceite de color ámbar pálido (baño de agua = 55°C a 15 mbar). Rendimiento del aceite de DITX crudo = 2250 g. La pureza de GC indicó un 65.5% del producto (DITX) y alcohol reducido al 28%. El aceite crudo se calentó entonces a 40°C en Etanol* pretratado (2.5 L) y la solución resultante se dejó enfriar, con agitación, a temperatura ambiente, donde se observó la cristalización de DITX. El sólido de color amarillo pálido se lavó con etanol frío (2 x 1.0 L) y se extrajo seco en el filtro. El peso húmedo del DITX puro fue de 1225 kg. El material de color blancuzco se secó al aire en la campana de humos durante 48 horas para dar el DITX puro con un rendimiento general de 1078 g, 37.5% a partir de 2-ITX.

Análisis de DITX

| | |
|---|--|
| Apariencia: | Sólido blancuzco |
| Pureza (G.C): | 99.2% |
| T.l.c. (Petróleo 9:1 Acetato de etilo): | Punto del producto a $R_f = 0.40$ + Dos puntos de impureza débiles a $R_f = 0.07 + 0.01$ |
| Solución (5%DCM): | Solución incolora clara |
| Punto de fusión | 70-72°C (Definido) |
| IH nmr: (CDCl ₃): | Se ajusta a la estructura |
| CHN: | Encontrado: C: 72.45%, H: 6.09%. |
| | Teoría: C: 72.45%, H: 6.08%. |

Ejemplo 2

El uso de DITX preparado en el Ejemplo 2 se probó como fotoiniciador protegido en comparación con un ITX protegido en el cual el grupo protector era un grupo metilen 1,3 dioxolano y un ITX protegido en el que el grupo protector fue un grupo clorometilen 1,3 dioxolano.

- 5 La muestra de prueba de dioxolano se empleó a un nivel de 5% en una formulación que también contenía 3% de hexafluorofosfato de aril yodonio, 80% de una resina novolaca epoxi acrilada y carboxilada (65% de sólidos) y 12% de un monómero acrílico difuncional.

- 10 Las formulaciones de prueba se recubrieron por duplicado sobre un portaobjetos de microscopio estándar utilizando un aparato de recubrimiento tipo barra de agarre con una brecha de aproximadamente 200 micrones. El aparato de recubrimiento depositó un espesor húmedo de aproximadamente 100 micras.

El espectro UV de cada muestra de ensayo se registró antes del secado, y la absorbancia se registró a 385 nm. Todas las muestras se secaron a continuación a 80°C durante 20 minutos, y se registró de nuevo el espectro UV. Se observó cualquier incremento en la absorbancia a 385 nm. Esta medición refleja la estabilidad al secado del dioxolano de prueba en una formulación.

- 15 Un portaobjetos de cada formulación de prueba se sometió entonces a 6 minutos de irradiación utilizando una disposición de lámpara LED de 415 nm que proporciona procesamiento UV desde una distancia de aproximadamente 1 cm.

- 20 De nuevo, el espectro UV de las muestras irradiadas fue registrado y se registró cualquier incremento en la absorbancia a 385 nm. Esta medición también refleja la estabilidad del dioxolano pero es más sensible, ya que permite la amplificación de cualquier ITX producido. También demuestra la estabilidad de la formulación a la luz de 415 nm.

El segundo portaobjetos para cada formulación de prueba que mostró estabilidad a la irradiación a 415 nm, fue sometido a exposición de 15 segundos a una lámpara de rejilla de mercurio de baja presión irradiando principalmente a 254 nm, colocada a 20 mm de la superficie del recubrimiento .

- 25 Se midió la tasa de incremento de la absorbancia a 385 nm y la muestra sometida a irradiación a 415 nm durante 2 minutos, después de lo cual se volvió a medir la tasa de incremento de la absorbancia a 385 nm. Cualquier cambio positivo en la tasa de incremento refleja el efecto de amplificación.

Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 1 a continuación.

| | Grupo protector en ITX | | |
|---------------------------------------|-----------------------------|---------------|------------------------------------|
| | Metilen 1,3 dioxolano | 1,3 dioxolano | clorometilen 1,3 dioxolano |
| ¿Estable al secado en la formulación? | No. | Si | Si |
| ¿Estable a 415nm? | No. (ITX formado al secado) | Si. | Si. |
| ¿Respuesta a 254nm? | N/A | Si. | Mínima. |
| ¿Amplificación por 415nm? | N/A | Rápida | Leve. |
| ¿Todas las pruebas pasaron? | No. | Si. | Si. (Pero el desempeño deficiente) |

- 30 El iniciador bloqueado funcional de metilen 1,3 dioxolano es inestable en ácido carboxílico que contiene formulaciones que pueden limitar su utilidad para algunas aplicaciones. El clorometilen dioxolano demuestra que dioxolanos sustituidos alternativos son más estables pero tienen un rendimiento deficiente. El dioxolano simple es inesperadamente superior en términos de estabilidad y descetalización.

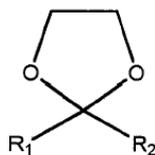
REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para la transformación fotoiniciada de un sustrato reactivo el cual hace uso de un fotoiniciador de cetona en al menos una etapa del método, en donde el fotoiniciador de cetona se forma *in situ* mediante desprotección de una forma protegida del fotoiniciador de cetona, caracterizado porque el grupo cetona del fotoiniciador está protegido por un grupo 1,3 dioxolano no sustituido.
- 10 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 para la transformación fotoiniciada de un sustrato reactivo transformable, incluyendo dicho método una etapa inicial en la cual una especie fotoiniciadora de cetona protegida la cual está presente en el sustrato, está desprotegida para formar la correspondiente especie fotoiniciadora de cetona para uso en una reacción fotoiniciada subsecuente en el método, en donde el grupo cetona del fotoiniciador está protegido por un grupo 1,3 dioxolano no sustituido.
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el sustrato reactivo es un revestimiento sobre una superficie de un soporte.
- 15 4. Un método de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, en donde el sustrato incluye además una especie capaz de formar ácido en respuesta a un estímulo externo, y en el donde la desprotección del fotoiniciador de cetona protegida se efectúa por reacción con ácido generado *in situ* por la dicha especie formadora de ácido en respuesta a la exposición del sustrato a un estímulo externo.
5. Un método de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, en donde un ácido adecuado se aplica directamente al sustrato para desproteger el fotoiniciador de cetona protegida.
- 20 6. Un método de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la reacción fotoiniciada subsecuente involucra la exposición del sustrato a radiación electromagnética de una longitud de onda o energía, que es adecuado para generar una especie reactiva del fotoiniciador de cetona desprotegida, en donde dicha especie reactiva, ya sea directamente o indirectamente inicia la transformación del sustrato reactivo.
7. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 para la transformación fotoiniciada de un sustrato reactivo transformable, comprendiendo dicho método:
- 25 (a) aplicar a la superficie de un soporte un revestimiento del sustrato reactivo, estando el sustrato provisto además de un fotoiniciador de cetona protegida y una o más especies capaces de formar ácido en respuesta a un estímulo externo, en donde el grupo cetona del fotoiniciador está protegido por un grupo 1,3 dioxolano no sustituido, y en donde el fotoiniciador de cetona, cuando es desprotegido por dicho ácido, es capaz de formar una especie reactiva por exposición a la radiación electromagnética de una longitud de onda o energía adecuadas;
- 30 (b) aplicar un estímulo externo a dicho recubrimiento para formar ácido donde se aplica el estímulo externo, por lo que dicho ácido reacciona con y causa desprotección del fotoiniciador de cetona protegida, y en donde el estímulo externo no es efectivo para generar especies reactivas del fotoiniciador de cetona desprotegida; y
- 35 (c) exponer el recubrimiento a la radiación electromagnética de una longitud de onda o energía adecuadas para generar una especie reactiva del fotoiniciador de cetona que, directa o indirectamente, es capaz de iniciar la transformación del sustrato reactivo transformable en dichas regiones.
8. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 para la transformación fotoiniciada de un sustrato reactivo transformable, comprendiendo dicho método:
- 40 (a) aplicar a la superficie de un soporte un revestimiento el cual comprende el sustrato reactivo y un fotoiniciador de cetona protegida, en donde el grupo cetona del fotoiniciador está protegido por un grupo 1,3 dioxolano no sustituido, y en donde el fotoiniciador de cetona, cuando es desprotegido por el ácido, es capaz de formar una especie reactiva por la exposición a la radiación electromagnética de una longitud de onda o energía adecuadas;
- (b) aplicar un ácido a dicho revestimiento para causar la desprotección del fotoiniciador de cetona protegida; y
- 45 (c) exponer el recubrimiento a la radiación electromagnética de una longitud de onda o energía adecuadas para generar una especie reactiva del fotoiniciador de cetona que, directa o indirectamente, es capaz de iniciar la transformación del sustrato reactivo transformable en dichas regiones.
9. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde el sustrato reactivo se selecciona de: un sustrato que comprende constituyentes polimerizables, y/o un sustrato que comprende constituyentes entrecruzables; y/o un sustrato que comprende constituyentes que cambian de color.
- 50 10. Un método de acuerdo con la reivindicación 3 o 7, en donde la desprotección del fotoiniciador de cetona protegida se efectúa en regiones seleccionadas de la superficie.

11. Un método de acuerdo con la reivindicación 3 o 7, en donde la desprotección se efectúa a lo largo de toda la superficie, y la reacción fotoiniciada subsecuente se lleva a cabo mediante exposición de sólo porciones del sustrato reactivo a las condiciones de fotorreacción.

5 12. Un fotoiniciador de cetona en el cual la unidad estructural de cetona está protegida por un grupo 1,3 dioxolano no sustituido.

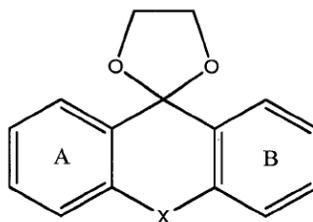
13. Un fotoiniciador de cetona protegida de acuerdo con la reivindicación 12, que tiene la fórmula (I):



en donde R_1 es fenilo o fenilo sustituido;

R_2 es fenilo, fenilo sustituido o alquilo sustituido;

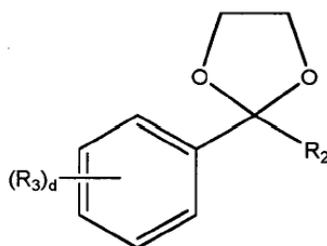
10 y en donde, cuando cada uno de R_1 y R_2 es fenilo o fenilo sustituido, los respectivos grupos fenilo pueden opcionalmente estar enlazados por una unidad estructural haciendo puente para formar una estructura que tiene la siguiente estructura:



donde X es S o $>C=O$ y donde cada uno de los anillos A y B puede ser sustituido;

15 o en donde R_1 y R_2 pueden estar unidos para formar un sistema de anillo conjugado que es opcionalmente sustituido.

14. Un fotoiniciador de cetona protegida de acuerdo con la reivindicación 12, que tiene la fórmula:



donde d es 1 a 5 y donde cada R_3

20 es independientemente hidrógeno o un sustituyente seleccionado de alquilo (por ejemplo C_{1-4} alquilo), arilo (por ejemplo fenilo o fenilo sustituido), alquiltio (por ejemplo, C_{1-4} alquil tio), aril tio (por ejemplo, donde el arilo es fenilo o fenilo sustituido, por ejemplo sustituido por alquilo tal como C_{1-4} alquilo) o heterociclo (por ejemplo morfolino); y

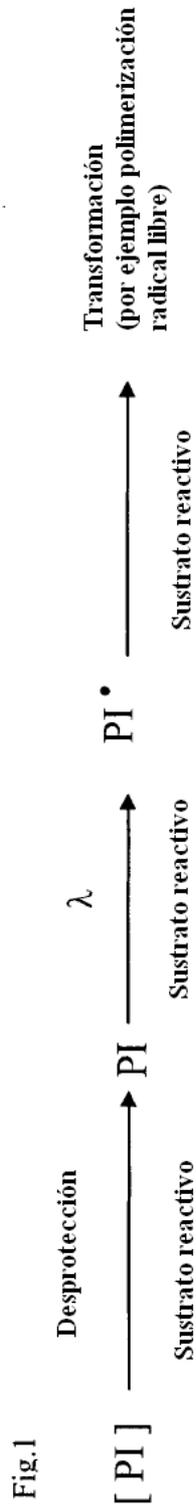
R_2 es fenilo o fenilo sustituido o alquilo sustituido.

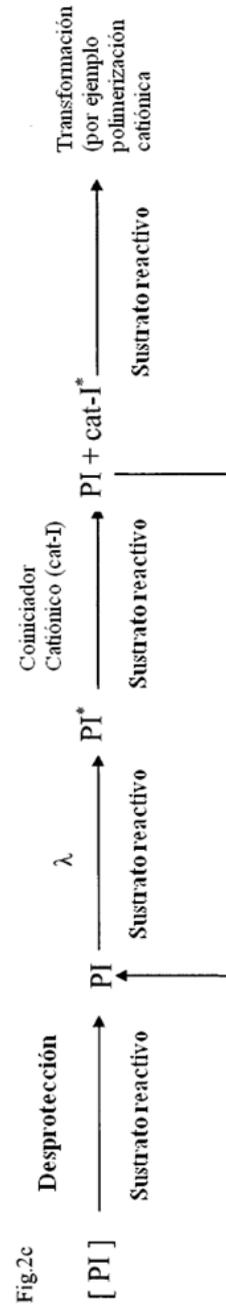
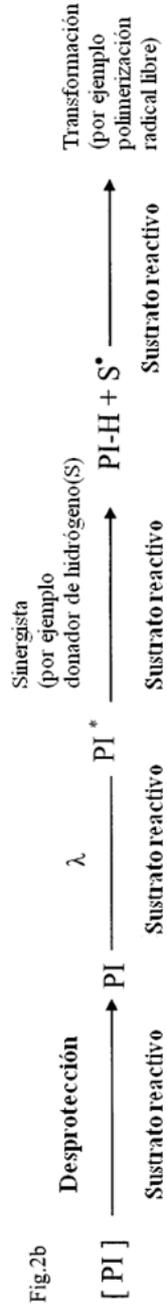
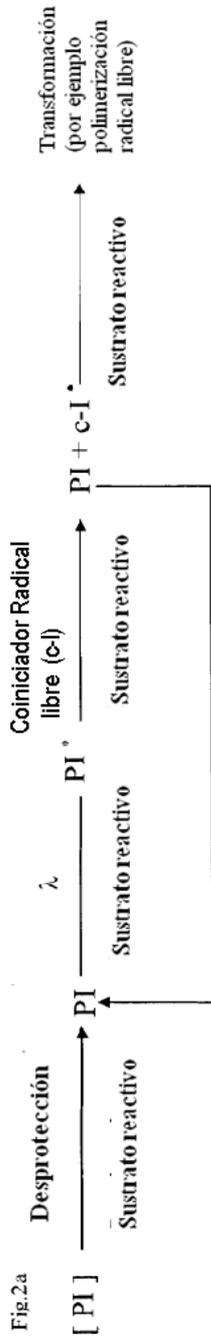
25 15. Un fotoiniciador de cetona protegida de acuerdo con la reivindicación 12, en donde R_1 y R_2 se unen para formar un sistema de anillos conjugado en el cual la cetona del fotoiniciador de base está en conjugación con al menos un anillo aromático.

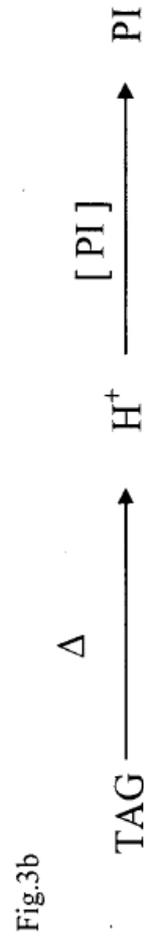
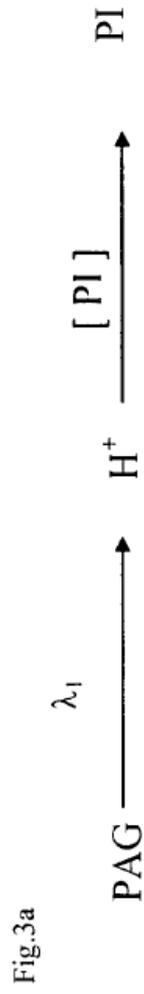
16. Un fotoiniciador de cetona protegida de acuerdo con la reivindicación 14, en donde R_1 y R_2 se unen entre sí para formar un sistema de anillo heterocíclico conjugado.

17. Una composición la cual comprende un sustrato reactivo transformable, un fotoiniciador de cetona protegida como se reivindica en la reivindicación 12, y opcionalmente una especie capaz de generar ácido.

18. El uso, en una reacción fotoiniciada, de un fotoiniciador de cetona protegida como se reivindica en la reivindicación 12.







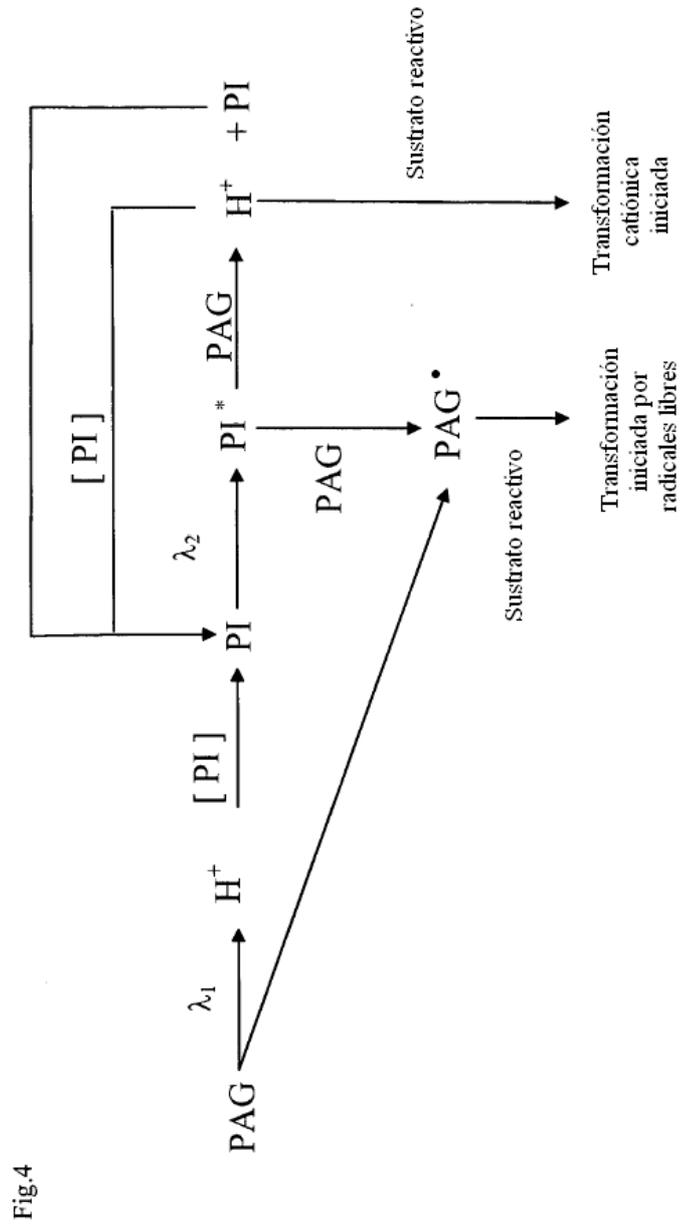


Fig.4

Fig.5

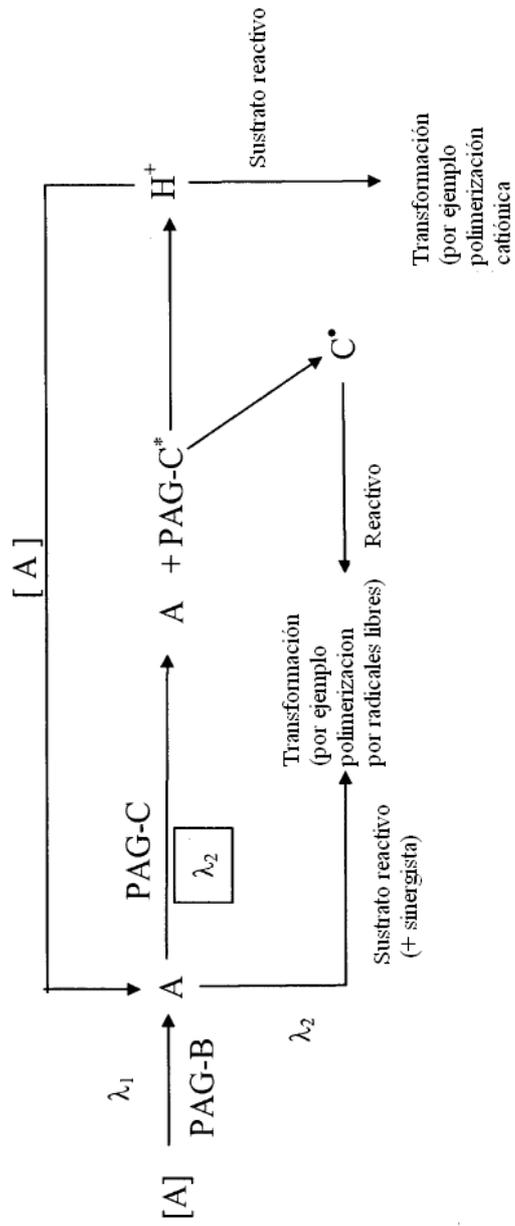


Fig. 6

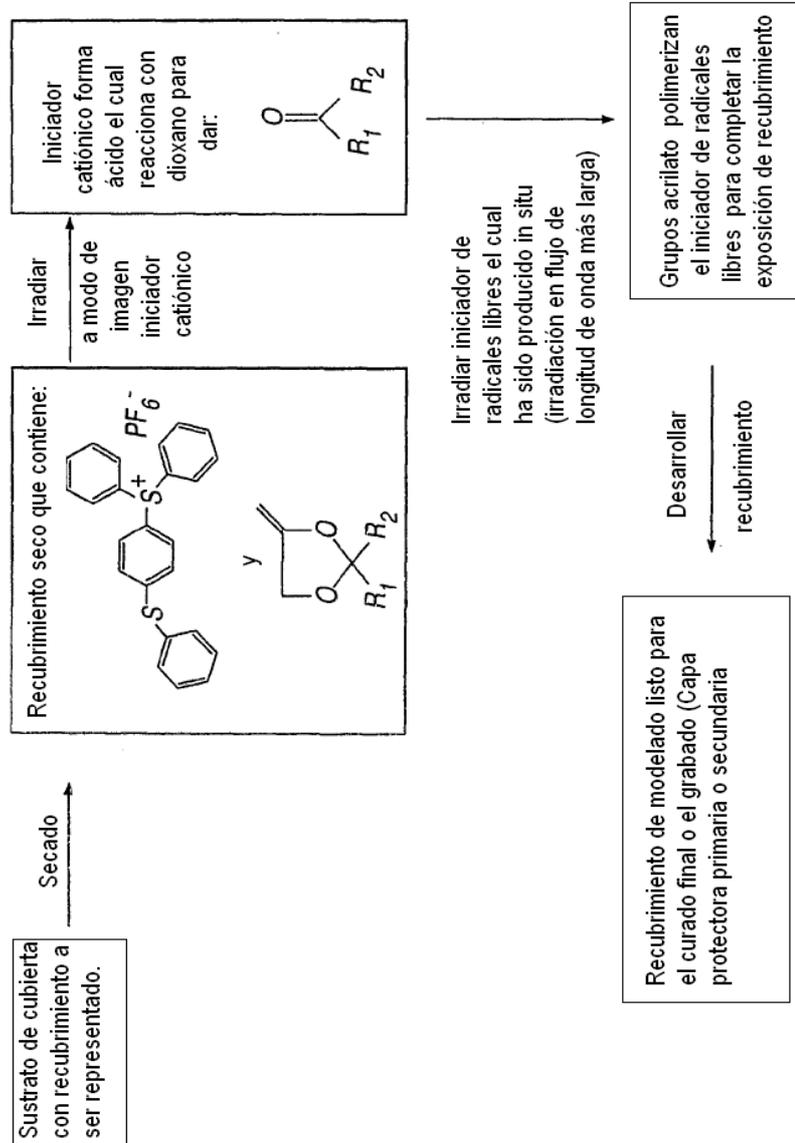


Fig 7

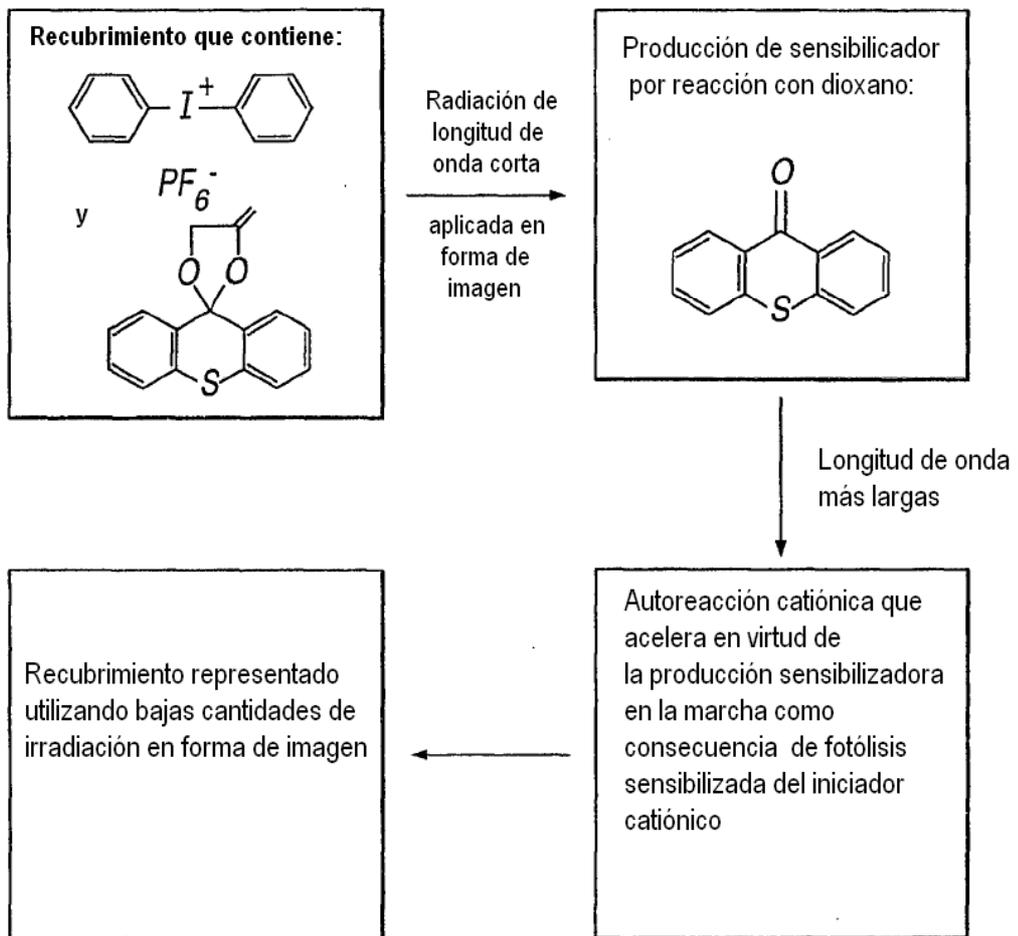


Fig. 8

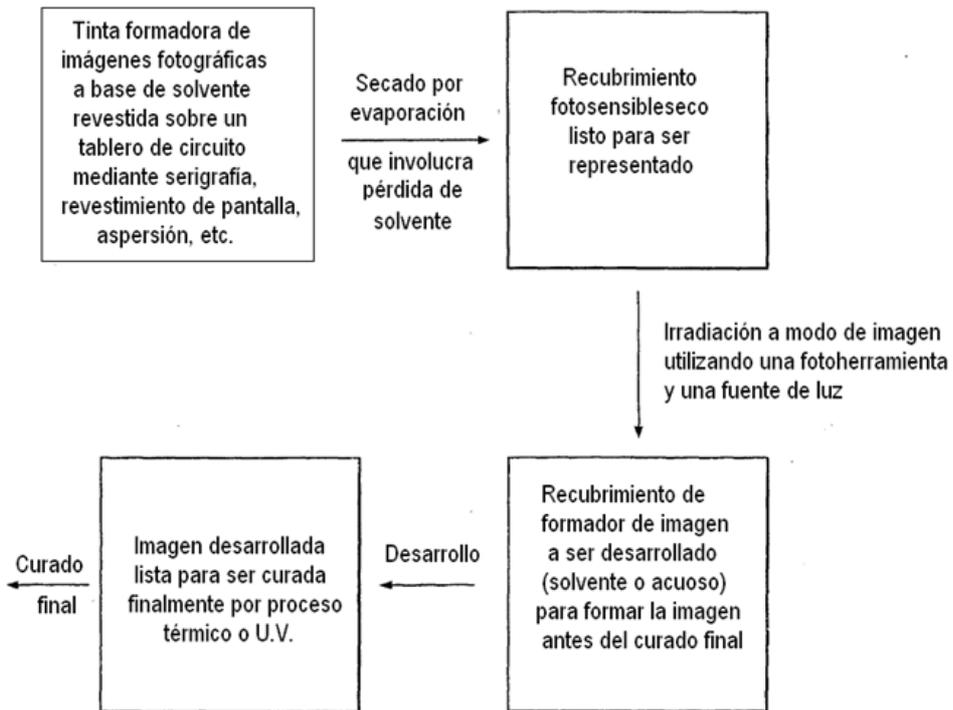


Fig. 9

