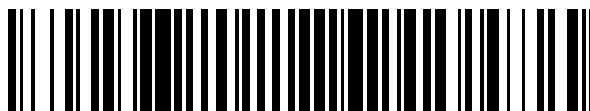


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 502 483**

51 Int. Cl.:

C07D 295/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2004** **E 04777489 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.09.2014** **EP 1660470**

54 Título: **Sensibilizadores basados en piperazina**

30 Prioridad:

04.07.2003 GB 0315774

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

03.10.2014

73 Titular/es:

SUN CHEMICAL CORPORATION (100.0%)
35 WATERVIEW BOULEVARD
PARSIPPANY, NJ 07054-1285, US

72 Inventor/es:

HERLIHY, SHAUN LAWRENCE;
ROWETT, BRIAN y
DAVIDSON, ROBERT STEPHEN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 502 483 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

Sensibilizadores basados en piperazina

La presente invención se refiere a una serie de nuevos sensibilizadores basados en piperazina para su uso en el curado por radiación, por ejemplo en el curado por radiación de composiciones de recubrimiento tales como tintas de impresión o barnices.

Las composiciones fotocurables se curan por exposición a la radiación, normalmente radiación ultravioleta, e incluyen por ejemplo, lacas que pueden aplicarse a madera, metal o sustratos similares mediante técnicas adecuadas tales como recubrimiento con rodillo o recubrimiento por cortina. También pueden formularse como tintas, por ejemplo, para ser aplicadas mediante técnicas como tipografía, litografía offset, impresión en huecogrado, serigrafía, impresión flexográfica o por chorro de tinta. La impresión, dependiendo de la técnica de impresión particular, es aplicable a una amplia gama de sustratos que incluyen papel, cartón, vidrio, materiales plásticos o metales.

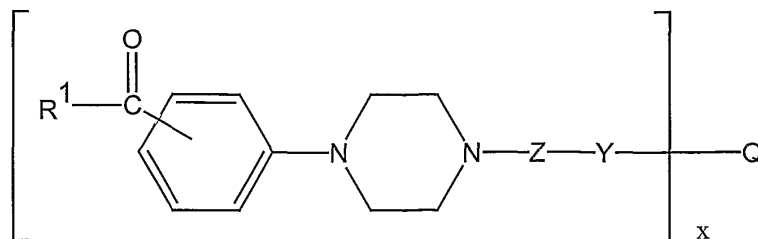
Tales composiciones contendrán el monómero u oligómero a polimerizar, junto con un fotoiniciador, cuya función es absorber la radiación y formar un estado excitado que puede entonces iniciar la polimerización. Además, puede haber un sensibilizador, cuya función es potenciar y/o ensanchar el espectro de absorción del iniciador. Donde, como es normal, la composición va a ser utilizada en forma líquida, puede haber también un disolvente/modificador de la viscosidad, que es preferiblemente también polimerizable. Sin embargo, normalmente se prefiere evitar cualquier aditivo de este tipo, si es posible, ya que puede modificar las propiedades del recubrimiento polimerizado final de forma impredecible o indeseable.

La cetona de Michler es el sensibilizador mejor conocido para el curado por radiación. Aunque puede funcionar como un fotoiniciador por derecho propio, la cetona de Michler no es particularmente eficaz ya que tiene un significativo carácter de transferencia de carga a su estado triplete más bajo. Esto no favorece la abstracción de hidrógeno de las moléculas donantes debido a la alta densidad electrónica sobre el oxígeno del carbonilo. Sin embargo, una combinación de benzofenona y cetona de Michler actúa como una combinación sinérgica debido a la formación de un complejo en estado excitado que puede ser poblado por excitación de cualquier molécula.

Los autores de la invención han encontrado ahora, sorprendentemente, una serie de compuestos de piperazina que puede usarse con fotoiniciadores de Tipo II para proporcionar un curado por radiación extremadamente eficiente.

Ciertos compuestos similares a los de la presente invención se han descrito en el documento US 6.022.906. Sin embargo, éstos se proponen para su uso como fotoiniciadores, mientras que los autores de la invención han demostrado que los compuestos de la presente invención son relativamente ineficaces como fotoiniciadores mientras que tienen una potente actividad sensibilizante.

Así, la presente invención consiste en un compuesto de fórmula (I):



donde:

R^1 representa un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo cicloalquilo C_5 ó C_6 , o un grupo arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, estando dicho grupo arilo no sustituido o estando sustituido por al menos un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o

alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$;

Z representa un grupo arileno $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ o un grupo de fórmula $-(\text{CHR}^4)_n-$, donde R^4 representa un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, y n es un número de 0 a 6;

Y representa un grupo carbonilo o un grupo $-\text{CH}_2-$, con tal de que R^4 represente un grupo hidroxilo cuando Y represente un grupo $-\text{CH}_2-$;

Q se define como se ha citado en la reivindicación 1; y

x es un número de 1 a 6;

y ésteres de los mismos.

El átomo de nitrógeno de la piperazina adyacente al anillo benceno en estos compuestos tiene carácter aromático, mientras que el adyacente al grupo representado por Z tiene carácter alifático, mejorando así aún más el rendimiento del curado cuando se utiliza con fotoiniciadores de Tipo II.

- 5 La presente invención proporciona también una composición curable por energía que comprende: (a) un monómero, prepolímero u oligómero polimerizable; (b) un fotoiniciador y, opcionalmente, un sinergista, y (c) un sensibilizador que es un compuesto de fórmula (I), o un éster del mismo.

La invención proporciona adicionalmente todavía un procedimiento para preparar una composición polimérica curada mediante la exposición a la energía de curado de una composición según la presente invención, preferiblemente radiación ultravioleta.

- 10 Donde R^1 representa un grupo cicloalquilo C_5 ó C_6 , éste puede ser un grupo ciclopentilo o ciclohexilo.

- 15 Donde R^1 representa un grupo arilo C_6 - C_{10} , éste puede ser un grupo fenilo, 1-naftilo o 2-naftilo, que puede estar no sustituido o que puede tener uno o más sustituyentes seleccionados de grupos alquilo C_1 - C_4 (por ejemplo, los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo o t-butilo) y los grupos alcoxi C_1 - C_4 (por ejemplo, los grupos metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, sec-butoxi o t-butoxi). De éstos, los autores de la invención prefieren particularmente que R^1 sea un grupo fenilo.

Donde Z representa un grupo arileno, éste puede ser un anillo benceno, unido en las posiciones 1,2, 1,3 ó 1,4, o un anillo naftaleno, unido en las posiciones 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7 o 1,8, preferiblemente un anillo benceno, unido en la posición 1,4.

- 20 Donde Z representa un grupo de fórmula $-(CHR^4)_n-$, y R^4 representa un grupo alquilo C_1 - C_4 , el grupo alquilo puede ser un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo o t-butilo, preferiblemente un grupo metilo.

En una realización de la presente invención, Q representa un grupo de fórmula $-A_x-Q'$, donde A representa un grupo de fórmula $-[O(CHR^2CHR^3)_a]_y-$, $-[O(CH_2)_bCO]_y-$ ó $-[O(CH_2)_bCO]_{(y-1)}-[O(CHR^2CHR^3)_a]-$; y donde:

R^2 y R^3 son iguales o diferentes y cada uno representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1 - C_4 ;

a es un número de 1 a 2;

- 25 b es un número de 4 a 5; e

y es un número de 1 a 10;

x es un número de 1 a 6; y

Q' se selecciona de un resto de etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, glicerol, 2,2-propanodiol, polietilenglicol, polipropilenglicol, polibutilenglicol, trimetilolpropano, di-trimetilolpropano, pentaeritritol o di-pentaeritritol.

- 30 En los compuestos de esta realización de la presente invención, los autores de la invención prefieren que A represente un grupo de fórmula $-[O(CHR^2CHR^3)_a]_y-$ donde a es un número entero de 1 a 2, y es como se ha definido anteriormente, preferiblemente un número de 3 a 10, y R^2 y R^3 son iguales o diferentes y cada uno representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1 - C_4 . Más preferiblemente, A representa un grupo de fórmula $-[OCH_2CH_2]_y-$, $-[OCH_2CH_2CH_2CH_2]_y-$ ó $-[OCH(CH_3)CH_2]_y-$, donde y es como se ha definido anteriormente, preferiblemente un número de 3 a 10, o un grupo de fórmula $-[O(CH_2)_bCO]_y-$ ó $-[O(CH_2)_bCO]_{(y-1)}-[O(CHR^2CHR^3)_a]-$, donde b es un número de 4 a 5 y R^2 , R^3 e y son como se ha definido anteriormente, siendo y, preferiblemente, un número de 3 a 10. Más preferiblemente todavía, y es un número de 3 a 6.

- 40 En general, en los compuestos de la presente invención, y es preferiblemente un número de 3 a 10, más preferiblemente de 3 a 6. También, los autores de la invención prefieren compuestos de esta realización en los que x es 2 e y es un número de 1 a 10.

Los compuestos de esta realización de la presente invención son, preferiblemente, de naturaleza generalmente polimérica. La naturaleza polimérica puede ser proporcionada o por el grupo representado por Q' o por el grupo representado por A, o por ambos.

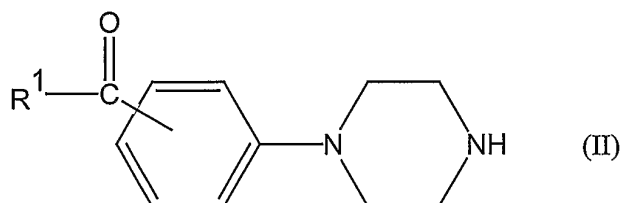
- 45 El resto polihidroxi polimérico de fórmula $-A_x-Q'$, que forma la parte central de los compuestos de la presente invención tiene una gran influencia en el comportamiento de los compuestos. Según la presente invención, es importante que tenga naturaleza polimérica, ya que los compuestos resultantes tienden a ser líquidos o de baja temperatura de fusión, ayudando así a la dispersión en la composición de revestimiento. Los compuestos que tienen una estructura similar pero no polimérica tienden a ser sólidos y/o insolubles en estas composiciones de revestimiento. Sin embargo, los autores de la presente invención prefieren que el resto central, de fórmula $-A_x-Q'$, no tenga un peso molecular demasiado alto, y prefieren que el resto de fórmula $-A_x-Q'$ tenga un peso molecular no mayor que 2.000, preferiblemente no mayor que 1.200, todavía más preferiblemente no mayor que 1.000, y lo más preferiblemente no mayor que 800.

Se comprenderá que, cuando se analizan los compuestos de la presente invención, los números a, b e y en las fórmulas anteriores no necesitan ser números enteros, y, de hecho, es poco probable que sean números enteros, ya que los compuestos de la presente invención pueden ser mezclas de varios compuestos en los que los números a, b e y difieran. Según la presente invención, siempre que el valor promedio de cada uno de estos números sea como se ha definido anteriormente, esto será satisfactorio. Por supuesto, para cada molécula individual de los compuestos de la presente invención, a, b e y serán números enteros, y podría ser posible separar tales compuestos individuales, pero, en la práctica, se usan mezclas de estos compuestos.

En otra realización preferida de la presente invención, x es 1. En este caso, Q es preferiblemente el resto de un compuesto de fórmula R^1-OH , donde R^1 es como se ha definido anteriormente. Más preferiblemente, Q es un grupo alcoxi C_1-C_6 o un grupo fenoxi. Los autores de la invención también prefieren particularmente en esta realización, que Z sea un grupo fenileno.

En otra realización preferida de la presente invención, Q es un resto etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, glicerol, 2,2-propanodiol, polietilenglicol, polipropilenglicol, polibutilenglicol, trimetilolpropano, di-trimetilolpropano, pentaeritritol o di-pentaeritritol.

Los compuestos de la presente invención se pueden preparar simplemente, por ejemplo mediante una adición de Michael de un compuesto de fórmula (II):



(en la que R^1 es como se ha definido anteriormente) con un compuesto activo correspondiente al grupo de fórmula $-(Z-Y)_x-Q$ (donde Z, Y, x y Q son como se ha definido anteriormente). Este compuesto activo puede, por ejemplo, ser un compuesto que incluye un doble enlace carbono-carbono o un grupo epóxido, como se ilustra en más detalle en los Ejemplos que aparecen a continuación.

La composición de la presente invención se puede formular como una tinta de impresión, barniz, adhesivo o cualquier otra composición de recubrimiento que está destinada para ser curada por irradiación, ya sea por ultravioleta o por haz de electrones. Tales composiciones contendrán normalmente al menos un monómero, prepolímero u oligómero polimerizable, fotoiniciador, sinergista de amina y el sensibilizador de la presente invención, pero también pueden incluir otros componentes bien conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, ceras, adyuvantes de flujo y, en el caso de tintas de impresión, un pigmento.

Los compuestos de la presente invención sensibilizarán una amplia variedad de fotoiniciadores derivados de benzofenona, en el uso corriente, y la naturaleza exacta del fotoiniciador usado en la composición de la presente invención no es, por lo tanto, particularmente crítica para la invención, aunque su elección bien puede tener un efecto importante sobre las propiedades de la composición curada o la facilidad o la extensión de curado, como es bien conocido en la técnica. Ejemplos de tales fotoiniciadores incluyen: benzofenona, 4-metilbenzofenona, 4-fenilbenzofenona y el éster 2-metil-benzofenona.

Una amplia variedad de monómeros y prepolímeros se pueden someter a fotoiniciación con estos fotoiniciadores, y usar los compuestos de la presente invención como sensibilizadores, y la naturaleza de los monómeros y prepolímeros no es crítica para la presente invención.

El monómero u oligómero curable por radiación es preferiblemente un compuesto etilénicamente insaturado, por ejemplo un acrilato o metacrilato. Ejemplos de oligómeros de acrilato adecuados incluyen acrilatos de uretano alifáticos o aromáticos, acrilatos de poliéter, acrilatos de poliéster y acrilatos de epoxi (tal como acrilato epoxi de bisfenol A). Ejemplos de monómeros de acrilato adecuados incluyen diacrilato de hexanodiol, triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato di-trimetilolpropano, pentaacrilato de di-pentaeritritol, acrilatos de poliéter, tales como triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, triacrilato de glicerol propoxilado, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, acrilatos epoxi tales como diacrilato de dianol (= el diacrilato de 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]propano, Ebecryl 150 de UCB), diacrilatos de glicol tales como diacrilato de tripropilenglicol y acrilatos y metacrilatos de alquilo (tales como diacrilato de hexanodiol, acrilato de isobornilo, acrilato de octadecilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo y acrilato de isodecilo, y los metacrilatos correspondientes).

También, las composiciones de la presente invención contienen preferiblemente un sinergista, tal como un aminoacrilato o un éster de ácido dimetilaminobenzoico, como es bien conocido en la técnica. Preferiblemente, el sinergista será un éster de ácido dimetilaminobenzoico en el caso de una tinta de impresión o de un aminoacrilato en el caso de un barniz. Algunas tintas, tales como las utilizadas en aplicaciones de impresión flexográfica, pueden contener ambos tipos de aminas.

Aunque las composiciones de la presente invención contienen preferiblemente un sinergista, tal como un aminoacrilato, como es bien conocido en la técnica, el uso de productos de esta invención en un sistema bien formulado puede permitir también reducir el nivel de sinergistas de amina estándar o permitir que se les elimine por completo.

- 5 Las cantidades de monómero u oligómero curable por radiación, fotoiniciador, sinergista y colorante opcional variarán según el tipo de barniz o tinta, el equipo particular que se utilizará para aplicarlo y la aplicación. Sin embargo, típicamente, la cantidad de fotoiniciador más sinergista de amina es de 1% a 15-20% en peso de la composición total.

- 10 Los compuestos de fórmula (I) son especialmente adecuados para barnices y tintas, especialmente tintas de impresión, incluyendo tintas litográficas. Estos comprenden típicamente, como componentes adicionales a los mencionados anteriormente, uno o más de los pigmentos, ceras, estabilizadores y adyuvantes de flujo, por ejemplo como se describe en "Printing Ink Manual", cuarta edición, Leach R.H. et al. (eds.), Van Nosfrand Reinhold, Wokingham (1988), cuya descripción se incorpora aquí a modo de referencia. Ya que los compuestos de la presente invención causan coloración amarillenta, sólo pueden utilizarse con éxito en barnices si ésta no tiene importancia.

- 15 Los aditivos que pueden utilizarse junto con los componentes principales de las formulaciones de revestimiento de la presente invención incluyen estabilizantes, plastificantes, pigmentos, ceras, adyuvantes de deslizamiento, adyuvantes de nivelación, mejoradores de la adhesión, tensioactivos y cargas. También pueden incluirse otros fotoiniciadores, tales como tioxantona (y derivados), benzofenona (y derivados), hidroxialquilfenonas, aminoalquilfenonas y antraquinona (y derivados).

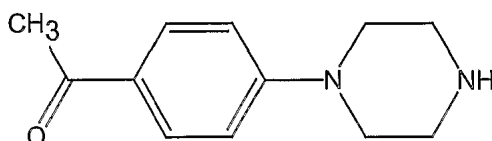
- 20 Los compuestos de la presente invención pueden incluirse como sensibilizadores en formulaciones de recubrimiento que son bien conocidas en la técnica, y la composición exacta de tales formulaciones variará dependiendo de los otros componentes y del uso previsto, como es bien conocido. Sin embargo, una formulación típica para una tinta revestible por flexografía podría ser:

	Pigmento	8 - 20%
25	Fotoiniciador + sinergista	4 - 10%
	Monómero/prepolímero/oligómeros	30 a 90%
	Aditivos	0 - 10%
	Sensibilizador	1 - 5%,

aunque las tintas pueden tener composiciones fuera de estos intervalos como es bien conocido en la técnica.

- 30 La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes Ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1 (Referencia)

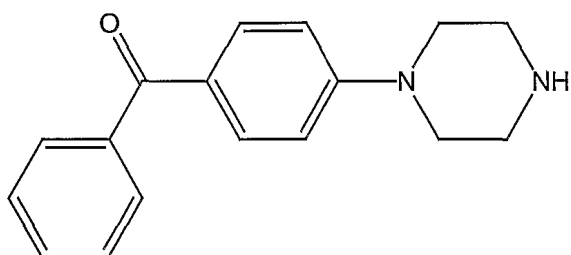


- 35 Se mezclaron 5,0 g de 4-fluoroacetofenona (0,036195 moles), 3,11 g de piperazina (0,036195 moles), 5,21 g de carbonato de potasio en polvo (0,037705 moles) y 25 ml de sulfóxido de dimetilo seco (DMSO) en un matraz de tres bocas equipado con un agitador, entrada de nitrógeno, condensador, tubo de secado de cloruro de calcio/salida de nitrógeno y una sonda de temperatura. La mezcla se calentó a reflujo durante un total de 12 horas (~ 190 °C) bajo un flujo constante de gas nitrógeno. La mezcla se enfrió después a temperatura ambiente y la mezcla se filtró para separar los compuestos inorgánicos. Se utilizaron otros 100 ml de DMSO para lavar el matraz de reacción. A continuación, la solución de DMSO se añadió entonces a 100 g de hielo. La mezcla obtenida se extrajo con 3 x 75
- 40 ml de diclorometano. Las capas de diclorometano se combinaron y se lavaron con 50 ml de solución saturada de cloruro sódico. La capa de diclorometano se secó entonces usando sulfato de magnesio anhidro. El sulfato de magnesio se separó por filtración y el diclorometano se separó después en un evaporador rotatorio para dar el producto en bruto. Se añadieron 30 ml de agua al producto en bruto y la mezcla se filtró entonces para recuperar el producto. El producto se lavó con otros 100 ml de agua y entonces se secó en una estufa de vacío a 50 °C durante 4
- 45 horas.

Rendimiento del producto 3,05 g (41,25%) de un sólido de color amarillo/naranja.

El producto se analizó por IR y GC-CIMS.

Ejemplo 2 (Referencia)

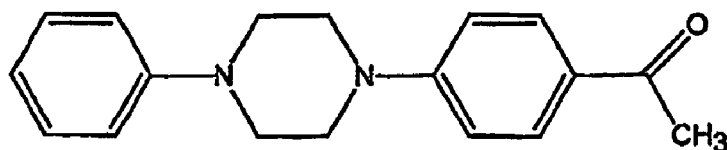


Se mezclaron 5,0 g de 4-fluorobenzofenona (0,0249737 moles), 2,15 g de piperazina (0,0249737 moles), 3,6 g de carbonato de potasio en polvo (0,0260225 moles) y 50 ml de DMSO seco en un matraz de tres bocas equipado con un agitador, entrada de nitrógeno, condensador, tubo de secado de cloruro de calcio/salida de nitrógeno y una sonda de temperatura. La mezcla se calentó a reflujo durante un total de 12 horas (~ 190 °C) bajo un flujo constante de gas nitrógeno. La mezcla se enfrió entonces a temperatura ambiente y la mezcla se filtró para separar los compuestos inorgánicos. Se utilizaron 30 ml de DMSO para lavar el matraz de reacción. La solución de DMSO se añadió entonces a 100 g de agua. La mezcla obtenida se extrajo con 3 x 75 ml de diclorometano. Se añadieron otros 100 ml de agua y aproximadamente 5 g de cloruro de sodio al matraz de separación para ayudar a la separación. Las capas de diclorometano se combinaron y se lavaron con 100 ml de solución saturada de cloruro sódico. La capa de diclorometano se secó entonces usando sulfato de magnesio anhidro. El sulfato de magnesio se separó por filtración y el diclorometano se separó entonces en un evaporador rotatorio para dar el producto.

Rendimiento del producto 4,5 g (67,7%) de una pasta de color amarillo/marrón.

El producto se analizó por IR y GC-CIMS.

Ejemplo 3 (Referencia)

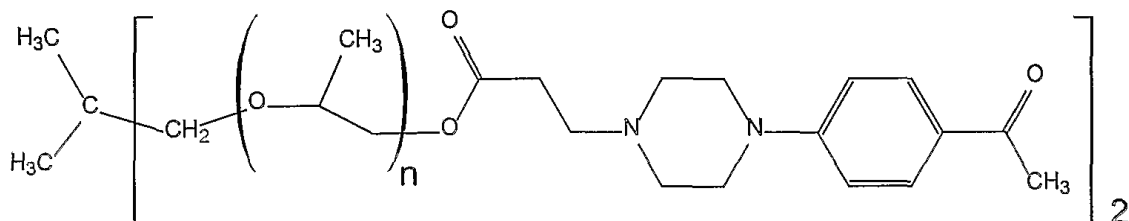


Se mezclaron 5,0 g de 4-fluoroacetofenona (0,036195 moles), 6,08 g de N-fenilpiperazina (0,036195 moles), 5,21 g de carbonato de potasio en polvo (0,037705 moles) y 50 ml de DMSO seco en un matraz de tres bocas, equipado con un agitador, entrada de nitrógeno, condensador, tubo de secado de cloruro de calcio/salida de nitrógeno y una sonda de temperatura. La mezcla se calentó a reflujo durante un total de 12 horas (~190 °C) bajo un flujo constante de gas nitrógeno. La mezcla se enfrió entonces a temperatura ambiente y la mezcla se filtró para separar los compuestos inorgánicos. Se utilizaron otros 75 ml de DMSO para lavar el matraz de reacción. La solución de DMSO se añadió entonces a 100 g de agua. La mezcla obtenida se extrajo con 3 x 75 ml de diclorometano. Se añadieron otros 100 ml de agua y aproximadamente 5 g de cloruro de sodio al matraz de separación para ayudar a la separación. Las capas de diclorometano se combinaron y se lavaron con 100 ml de solución saturada de cloruro sódico y después 100 ml de agua. La capa de diclorometano se secó entonces usando sulfato de magnesio anhidro. El sulfato de magnesio se separó por filtración y el diclorometano se separó entonces en un evaporador rotatorio para dar el producto. El material sólido obtenido se secó en una estufa de vacío a 50 °C durante 4 horas.

Rendimiento del producto 2,59 g (25,55%) de un sólido de color marrón.

El producto se analizó por IR y GC-CIMS.

Ejemplo 4



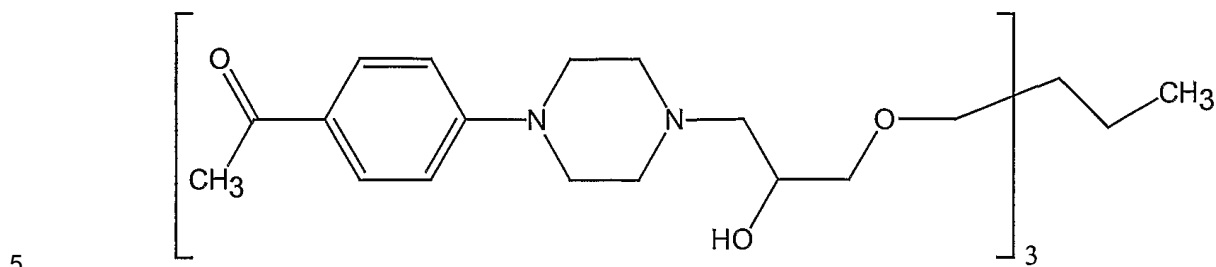
Se mezclaron 0,715 g de diacrilato de neopentilglicol propoxilado (PNPGDA, peso molecular 328) (0,0021786 moles), 1,0 g de 4-piperazinoacetofenona (preparado como se describe en el Ejemplo 1) (0,0049019 moles), 20 ml de tolueno y 0,05 g de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno (DBU) (catalizador) en un matraz de fondo redondo de dos bocas equipado con un agitador, condensador y sonda de temperatura. La mezcla se calentó a reflujo durante un total de 10 horas (más de 2 días). La mezcla se enfrió entonces y se filtró para separar la 4-piperazinoacetofenona

sin reaccionar, y entonces el disolvente se separó en un evaporador rotatorio para dar el producto.

Rendimiento del producto 1,92 g de un líquido viscoso de color ligeramente amarillo.

El producto se analizó por IR, HPLC y LCMS.

Ejemplo 5

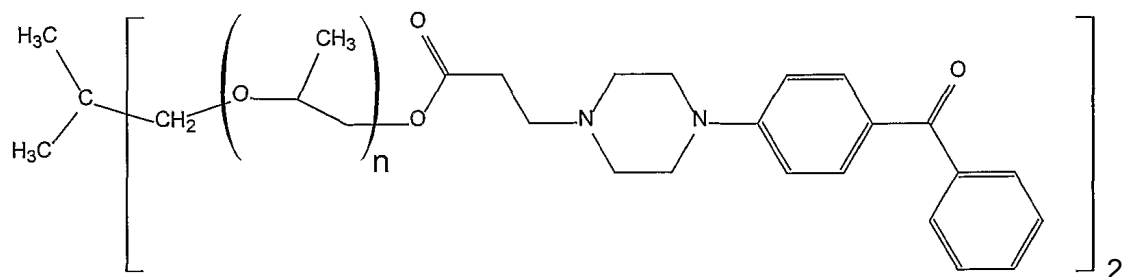


Se mezclaron 8,11 g de piperazinoacetofenona (0,0396864 moles), 4,00 g de éter de triglicidil-trimetilolpropano (0,0132288 moles) y 50 ml de tolueno en un matraz de dos bocas equipado con un condensador, agitador y sonda de temperatura. La mezcla se calentó a reflujo durante un total de 4 horas. La mezcla se enfrió después y se filtró, y después el disolvente se separó en un evaporador rotatorio para dar el producto.

10 Rendimiento del producto 11,57 g (95,54%) de un líquido viscoso de color ligeramente amarillo.

El producto se analizó por IR, HPLC y LCMS.

Ejemplo 6

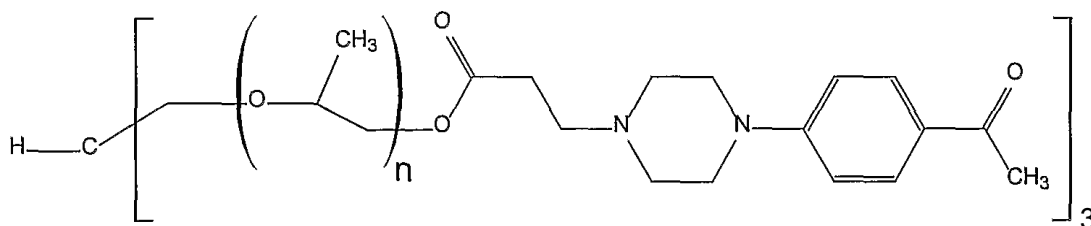


Se mezclaron 1,64 g de diacrilato de neopentilglicol propoxilado (PNPGDA, peso molecular 328) (0,0050124 moles), 3,00 g del producto preparado como se describe en el Ejemplo 2 (0,0112781 moles), 30 ml de tolueno y 0,114 g de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno (DBU) (catalizador) en un matraz de fondo redondo de dos bocas equipado con un agitador, condensador y sonda de temperatura. La mezcla se calentó a reflujo durante un total de 10 horas (más de 2 días). La mezcla se enfrió entonces y se filtró para separar la 4-piperazinobenzofenona sin reaccionar y después el disolvente se separó en un evaporador rotatorio para dar el producto.

20 Rendimiento del producto 4.96 g de un líquido viscoso de color marrón.

El producto se analizó por IR, HPLC y LCMS.

Ejemplo 7

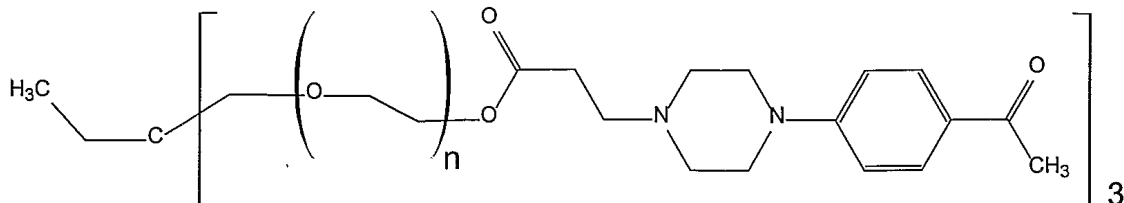


Se sometieron a reflujo 4,08 g de 4-piperazinoacetofenona (0,02 moles) y 3,84 g de triacrilato de glicerol propoxilado (0,008 moles) en 100 ml de acetonitrilo con 0,02 g de estabilizador de hidroxitolueno butilado durante 3 horas. Se añadieron 0,2 g de catalizador de amina terciaria DABCO y la solución se agitó a 40 °C durante aproximadamente dos semanas. Después de enfriar, la solución se filtró y todo el disolvente se separó en un evaporador rotatorio para dar un líquido de alta viscosidad de color amarillo pálido.

Rendimiento del producto = 7,54 g

El producto se analizó por IR, HPLC y ^1H RMN.

Ejemplo 8

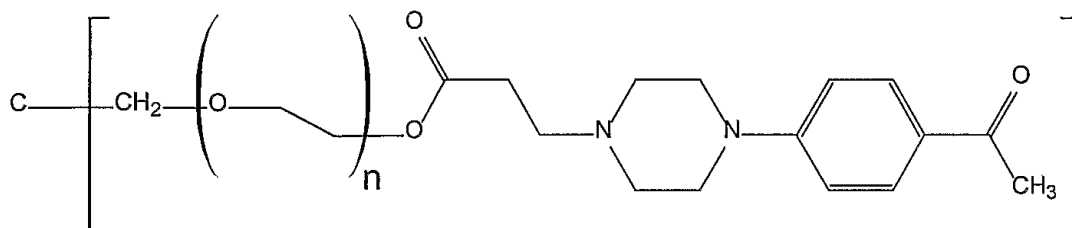


- 5 Se sometieron a reflujo 4,59 g de piperazinoacetofenona (0,0225 moles), 3,6 g de triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (0,0075 moles), 0,02 g de estabilizador de hidroxitolueno butilado y 0,2 g de catalizador DABCO en 100 ml de tolueno durante un total de 29 horas. Después de enfriar, la solución se filtró y todo el disolvente se separó en un evaporador rotatorio para dar un líquido de alta viscosidad de color amarillo pálido.

Rendimiento del producto = 7,88 g

- 10 El producto se analizó por IR, HPLC y ^1H RMN.

Ejemplo 9

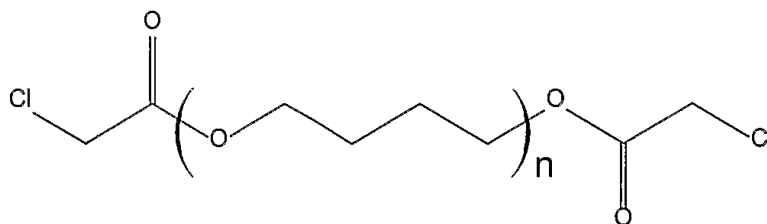


- 15 Se calentaron a reflujo 4,08 g de piperazinoacetofenona (0,02 moles) y 2,44 g de tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado durante un total de 40 horas en 100 ml de tolueno usando 0,1 g de catalizador DABCO. Después de enfriar, la solución se filtró y todo el disolvente se separó en un evaporador rotatorio para dar un líquido de color amarillo de alta viscosidad de color amarillo pálido.

Rendimiento del producto = 6,27 g

El producto se analizó por IR, HPLC y ^1H RMN.

Ejemplo 10 (Referencia)

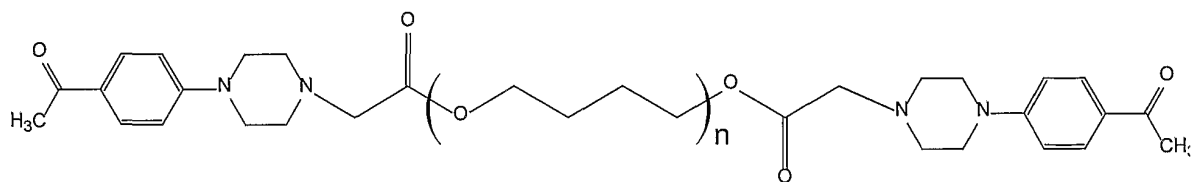


- 20 Se sometieron a reflujo azeotrópicamente 18,9 g de ácido cloroacético (0,2 moles) y 25 g de politetrahidrofurano (0,1 moles, peso molecular 250) durante 3,5 horas en 200 ml de tolueno, utilizando 0,5 g de ácido p-toluensulfónico como catalizador y 0,1 g de hidroxitolueno butilado como estabilizador. La solución se enfrió y todo el disolvente se separó en un evaporador rotatorio para dar un líquido incoloro de baja viscosidad.

- 25 Rendimiento del producto = 43,3 g.

El producto se analizó por IR.

Ejemplo 11

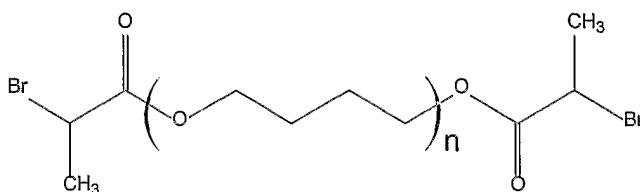


A temperatura ambiente, se agitaron 4,28 g de piperazinoacetofenona (0,021 moles), 2,22 g de trietilamina (0,022 moles) y 100 ml de tolueno y se añadió lentamente una solución de 4,07 g del producto del Ejemplo 10 (0,01 moles) en 50 ml de tolueno durante 30 minutos con agitación. La temperatura de reacción se elevó a 60 °C durante 6 horas, pero el progreso de la reacción fue lento. Se añadieron 2,0 ml de piridina (0,022 moles) y la temperatura de la solución se elevó a 100 °C durante 6 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, el líquido se separó por decantación y se lavó dos veces con 100 ml de agua desionizada. Después de secar sobre sulfato de magnesio anhidro, todo el disolvente se separó en un evaporador rotatorio para dar un líquido oscuro de color naranja/marrón, que más tarde se solidificó hasta un sólido pastoso.

10 Rendimiento del producto = 5,58 g.

El producto se analizó por IR y HPLC.

Ejemplo 12 (Referencia)

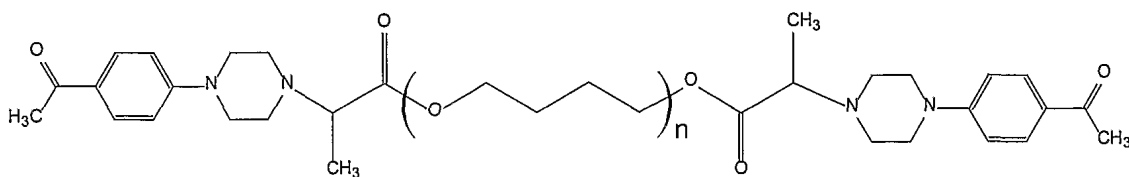


Se sometieron a reflujo azeotrópicamente 79,8 g de ácido 2-bromopropiónico (0,325 moles) y 36,98 g de politetrahidrofurano (0,148 moles, peso molecular 250) durante 4 horas en 300 ml de tolueno utilizando 0,75 g de ácido p-toluensulfónico como catalizador y 0,15 g de hidroxitolueno butilado como estabilizador. La solución se lavó dos veces mientras estaba todavía caliente con 100 ml de solución acuosa de carbonato de potasio al 10% y dos veces con 100 ml de agua desionizada antes de la destilación azeotrópica hasta sequedad y separando todo el disolvente en un evaporador rotatorio para dar un líquido incoloro de baja viscosidad.

20 Rendimiento del producto = 77,2 g.

El producto se analizó por IR.

Ejemplo 13

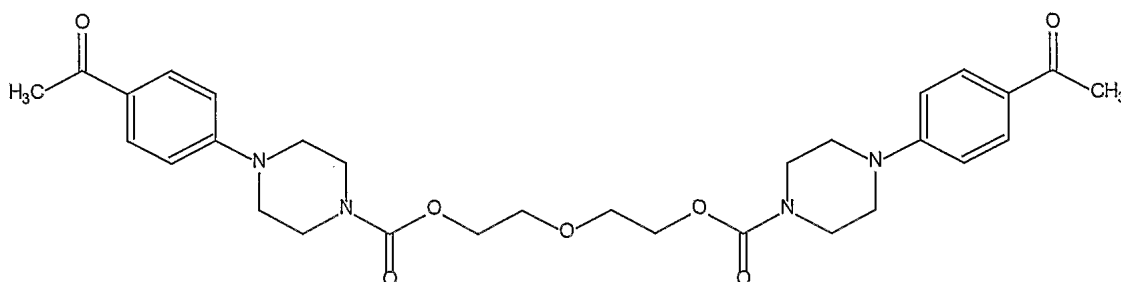


Se calentaron a reflujo 4,28 g de piperazinoacetofenona (0,021 moles), 3,14 g de tripropilamina (0,022 moles), 4,96 g del producto preparado como se describe en el Ejemplo 12 (0,01 moles), 0,1 g de catalizador DABCO de aminas terciarias y 150 ml de tolueno se calentaron a reflujo durante 15 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, el líquido se filtró y se lavó dos veces con 150 ml de agua desionizada. Después de secar sobre sulfato de magnesio anhidro, todo el disolvente se separó en un evaporador rotatorio para dar un líquido de color marrón claro de alta viscosidad.

30 Rendimiento del producto = 5,98 g

El producto se analizó por IR y HPLC.

Ejemplo 14

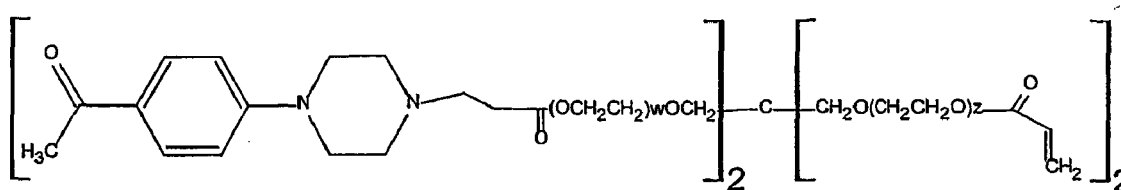


Se mezclaron 5,0 g de 4-piperazinoacetofenona (0,02451 moles), 2,48 g de trietilamina (0,02451 moles) y 75 ml de tolueno en un matraz de dos bocas equipado con un agitador, un condensador y una sonda de temperatura. Después, se añadieron lentamente 2,635 g de clorofornio de dietilenglicol (0,012255 moles) en 20 ml de tolueno, garantizando que la exotermia se controlaba (la temperatura máxima durante la adición era de 42 °C). Después de terminar la adición, la mezcla se agitó durante 2 horas, dejando que la mezcla se enfriara a temperatura ambiente. La mezcla se filtró entonces para separar el hidrocloreto de trietilamina insoluble formado durante la reacción. El tolueno se separó entonces en un evaporador rotatorio para dar el producto.

Rendimiento del producto 6,78 g de un sólido de color blanco.

El producto se analizó por IR, HPLC y LCMS.

Ejemplo 15

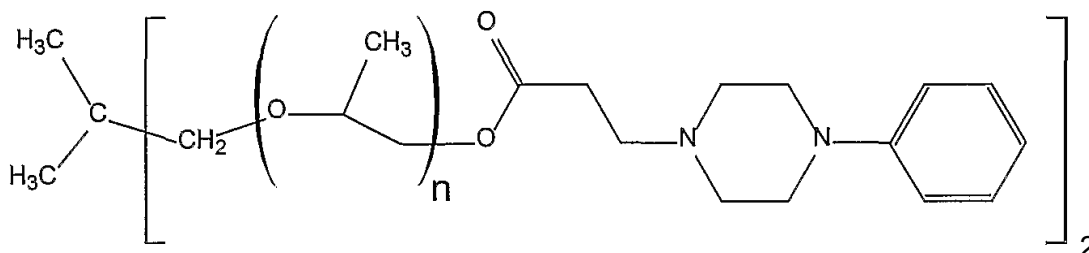


Se mezclaron 7,05 g de tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado (peso molecular medio 575) (0,012255 moles), 5,0 g de 4-piperazinoacetofenona (0,02451 moles), 50 ml de tolueno y 0,25 g de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno (DBU) (catalizador) en un matraz de fondo redondo de dos bocas equipado con un agitador, condensador y sonda de temperatura. La mezcla se calentó a reflujo durante un total de 10 horas (más de 2 días). La mezcla se enfrió entonces y se filtró para separar la 4-piperazinoacetofenona sin reaccionar, y después el disolvente se separó en un evaporador rotatorio para dar el producto.

Rendimiento del producto 12,04 g de un líquido viscoso de color ligeramente amarillo.

El producto se analizó por IR, HPLC y LCMS.

Ejemplo comparativo 1



Se mezclaron 8,68 g de diacrilato de neopentilglicol propoxilado (PNPGDA, peso molecular 328), (0,026455 moles), 10,00 g de N-fenilpiperazina (0,0595238 moles), 150 ml de tolueno y 0,60 g de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno (DBU) (catalizador) en un matraz de fondo redondo de dos bocas equipado con un agitador, condensador y sonda de temperatura. La mezcla se calentó a reflujo durante un total de 10 horas (más de 2 días). La mezcla se enfrió entonces y se filtró para separar la N-fenilpiperazina sin reaccionar, y después se separó el disolvente en el evaporador rotatorio para dar el producto.

Rendimiento del producto 18,82 g de un líquido viscoso de color ligeramente amarillo.

El producto se analizó por IR, HPLC y LCMS.

Ejemplo 16

El rendimiento de los nuevos materiales se evaluó en una formulación de tinta offset de color negro basada en un oligómero de acrilato de uretano trifuncional. Una mezcla de fotoiniciador se añadió como 10% de la formulación global, comprendida ésta por:

5	25%	Benzofenona
	25%	isopropiltioxantona (ITX)
	30%	p-dimetilaminobenzoato de 2-etilhexilo (EHA)
	20%	derivado de piperazina

En la formulación de control, el derivado de piperazina se sustituyó por EHA dando un nivel global de 50% de EHA, tal como sería típico en una formulación comercial normal.

- 10 Las tintas se imprimieron sobre un sustrato de cartón (Incada Silk 260 g/m², de Iggesund) a una densidad de aproximadamente 1,8 usando un dispositivo de pruebas de impresión IGT C1. Estos se curaron a 100 m/min usando una plataforma de Primarc Maxicure de UV provista de una sola lámpara de mercurio de presión media de 300 w/pulgada (118,11 w/cm), trabajando a plena o media potencia para proporcionar una buena diferenciación de los resultados. El número de pasadas necesarias para el curado se midió utilizando la "prueba de giro del pulgar" y se
- 15 muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

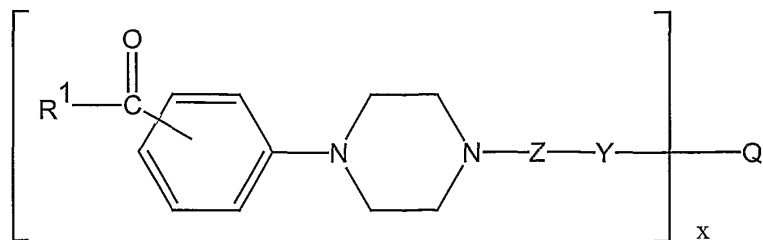
Velocidad de curado de tintas que contienen derivados de piperazina		
Sensibilizador	Nº de pasadas para curar	
	Media potencia	Plena potencia
EHA	> 12	6
Ejemplo comparativo 1	> 12	5
Ejemplo 3 (Referencia)	9,9	4
Ejemplo 4	7,8	3
Ejemplo 5	7,7	3
Ejemplo 6	6,6	3
Ejemplo 7	5,6	3
Ejemplo 8	6,6	3
Ejemplo 9	6,7	3
Ejemplo 11	4,3	2
Ejemplo 13	5,4	2
Ejemplo 14	7,6	3
Ejemplo 15	9,9	4

- Los resultados de la Tabla 1 muestran que, a pesar de un nivel de adición de sólo el 20% (un 2% en la tinta formulada), todos los Ejemplos relanzan significativamente la velocidad de curado de la formulación, particularmente el Ejemplo 11 y el Ejemplo 13. El Ejemplo Comparativo 1 da la misma velocidad de curado que la formulación de control y demuestra claramente que el rendimiento mejorado de estos nuevos materiales proviene de su carácter fotoiniciador/fotosensibilizador y no como una fuente de átomos de hidrógeno abstraíbles, aunque en este sentido tienen claramente una reactividad similar al EHA. El Ejemplo 15 tiene una estructura similar al Ejemplo 9, pero contiene grupos acrilato residuales para dar la menor migración potencial. A pesar de la relativamente baja funcionalidad del fotoiniciador/gramo, el Ejemplo 15 continúa mostrando una velocidad de curado considerablemente
- 20 más rápida que la formulación estándar.
- 25

- Se preparó una tinta adicional usando una composición de fotoiniciador de 35% del Ejemplo 4, 35% del Ejemplo 6 y 30% de EHA, con el uso de estos dos tipos de esta clase de compuestos dando buena absorbancia de la luz en toda la región UV. A pesar de los altos niveles de estos derivados de piperazina, esta tinta requiere aproximadamente 12 pasadas para curar a media potencia y 4 pasadas a plena potencia. Este resultado confirma que, aunque los
- 30 productos de esta invención tienen alguna actividad fotoiniciadora, la mayor parte de su ventaja se deriva de su capacidad para sensibilizar la benzofenona y los derivados de la benzofenona.

REIVINDICACIONES

1.- Un compuesto de fórmula (I):



donde:

5 R¹ representa un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo cicloalquilo C₅ ó C₆, o un grupo arilo C₆-C₁₀, estando dicho grupo arilo no sustituido o estando sustituido por al menos un alquilo C₁-C₄ o un grupo alcoxi C₁-C₄;

Z representa un grupo arileno C₆-C₁₀ o un grupo de fórmula -(CHR⁴)_n-, donde R⁴ representa un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo o un grupo alquilo C₁-C₄, y n es un número de 0 a 6;

10 Y representa un grupo carbonilo o un grupo -CH₂-, a condición de que R⁴ represente un grupo hidroxilo cuando Y representa un grupo -CH₂-;

Q se selecciona de:

(i) un grupo de fórmula -A_x-Q', donde:

A representa un grupo de fórmula -[O(CHR²CHR³)_a]_y-, -[O(CH₂)_bCO]_y- ó -[O(CH₂)_bCO]_(y-1)-[O(CHR²CHR³)_a]₁-;

donde:

15 R² y R³ son iguales o diferentes y cada uno representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄.

a es un número de 1 a 2,

b es un número de 4 a 5;

y es un número de 1 a 10;

20 Q' se selecciona de un resto de etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, glicerol, 2,2-propanodiol, polietilenglicol, polipropilenglicol, polibutilenglicol, trimetilolpropano, di-trimetilolpropano, pentaeritritol o di-pentaeritritol.

(ii) un resto de etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, glicerol, 2,2-propanodiol, polietilenglicol, polipropilenglicol, polibutilenglicol, trimetilolpropano, di-trimetilolpropano, pentaeritritol o di-pentaeritritol; y

(iii) un resto de un compuesto R¹-OH, en donde R¹ es como se ha definido anteriormente; y

x es un número de 1 a 6;

25 y sus ésteres.

2. Un compuesto según la reivindicación 1, donde Z representa un grupo de fórmula -(CHR⁴)_n-, y n es 1.

3. Un compuesto según la reivindicación 2, en el que R⁴ representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo.

4. Un compuesto según la reivindicación 3, en donde R⁴ representa un átomo de hidrógeno.

30 5. Un compuesto según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en el que n es un número de 2 a 6 y un grupo R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄ y el otro o los otros R⁴ representan átomos de hidrógeno.

6. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que Z representa un grupo fenileno.

35 7. Un compuesto según la reivindicación 1, en el que Q es un grupo de fórmula -A_x-Q'- e y es un número de 3 a 10.

8. Un compuesto según la reivindicación 7, en el que A representa un grupo de fórmula -[O(CHR²CHR³)_a]_y-,

donde a es un número entero de 1 a 2, e y es un número de 3 a 10.

9. Un compuesto según la reivindicación 7, en el que A representa un grupo de fórmula $-\text{[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_y-$, $-\text{[OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{]}_y-$ ó $-\text{[OCH(CH}_3\text{)CH}_2\text{]}_y-$, donde y es un número de 3 a 10.
10. Un compuesto según la reivindicación 7, en el que A representa un grupo de fórmula $-\text{[O(CH}_2\text{)}_b\text{CO]}_y-$, donde b es un número de 4 a 5 e y es un número de 3 a 10.
11. Un compuesto según la reivindicación 7, en el que A representa un grupo de fórmula $-\text{[O(CH}_2\text{)}_b\text{CO]}_{(y-1)}-\text{[O(CHR}^2\text{CHR}^1\text{)}_a]-$, donde a es un número de 1 a 2, b es un número de 4 a 5 e y es un número de 3 a 10.
12. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que Q es un grupo de fórmula $-\text{A}_x-\text{Q}'$, x es 2 e y es un número de 1 a 10.
13. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que Q es un grupo de fórmula $-\text{A}_x-\text{Q}'$ e y es un número de 3 a 6.
14. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el resto $-\text{A}_x-\text{Q}'$ tiene un peso molecular no mayor que 2.000.
15. Un compuesto según la reivindicación 14, en el que el resto $-\text{A}_x-\text{Q}'$ tiene un peso molecular no mayor que 1.200.
16. Un compuesto según la reivindicación 15, en el que el resto $-\text{A}_x-\text{Q}'$ tiene un peso molecular no mayor que 1.000.
17. Un compuesto según la reivindicación 16, en el que el resto $-\text{A}_x-\text{Q}'$ tiene un peso molecular no mayor que 800.
18. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que x es 1.
19. Un compuesto según la reivindicación 1, en el que Q es un grupo alcoxi C_1-C_6 o un grupo fenoxi.
20. Un compuesto según la reivindicación 1 o la reivindicación 19, en el que Q es un resto de un compuesto R^1-OH y Z es un grupo fenileno.
21. Una composición curable por energía que comprende: (a) un monómero, prepolímero u oligómero polimerizable; (b) un fotoiniciador; y (c) un sensibilizador que es un compuesto de la fórmula (I), según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, o su éster.
22. Un proceso para preparar una composición polimérica curada mediante la exposición a energía de curado de una composición según la reivindicación 21.
23. Un proceso según la reivindicación 22, en el que la energía de curado es radiación ultravioleta

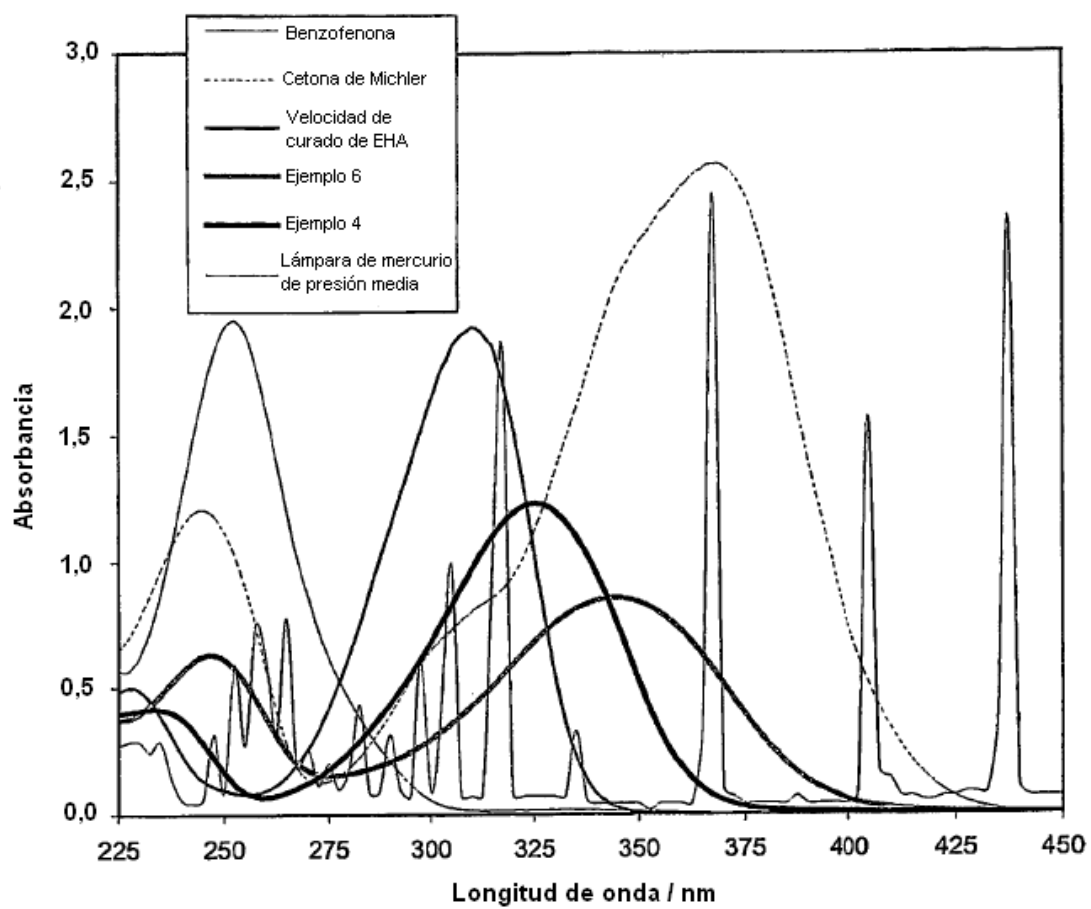


Figura 1