

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 108**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08L 83/06 (2006.01)

C09D 183/06 (2006.01)

C08F 2/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.1998 E 06001360 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 1754747**

54 Título: **Composición de fotoiniciador que incluye un estabilizador de amina estéricamente impedido**

30 Prioridad:

06.01.1998 US 3397

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

02.06.2015

73 Titular/es:

**BLUESTAR SILICONES FRANCE (100.0%)
21 AVENUE GEORGES POMPIDOU BATIMENT B -
DANICA
69486 LYON, FR**

72 Inventor/es:

**BEATY, REESHMAH L. y
KERR III, STUART**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 537 108 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

Composición de fotoiniciador que incluye un estabilizador de amina estéricamente impedido

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones estables de fotoiniciador utilizadas para polimerizar o reticular otra composición que contiene grupos polimerizables o reticulables. Más específicamente, las composiciones incluyen tanto un compuesto que libera cationes tras la exposición a radiación actínica, preferiblemente un borato de yodonio, y una amina estéricamente impedida. La amina estéricamente impedida actúa para estabilizar la composición para proveerla de una vida útil prolongada, particularmente cuando el compuesto liberador catiónico está presente en un líquido diluyente.

2. Descripción de la Tecnología

Es conocido que revestimientos anti-adhesivos se pueden obtener mediante el uso de composiciones que tienen una base de un poliorganosiloxano con grupos funcionales (del tipo epoxi o vinil-éter, etc.) a las que se añade una sal de onio catiónica para poder funcionar como un iniciador de la polimerización (véanse las patentes de EE.UU. N° US-A-4 450 360, N° US-A-4 576 999 y N° US-A-4 640 967).

Se ha observado que los mejores resultados se obtienen con sales de onio cuyo anión es SbF_6^- . Sin embargo, los iniciadores que contienen este tipo de anión son difíciles de manipular y pueden plantear riesgos significativos de toxicidad.

El compuesto utilizado como fotoiniciador es típicamente un sólido, pero para aplicaciones prácticas y para proporcionar un rendimiento mejorado a menudo se mantiene en una forma líquida al disolverlo o dispersarlo en un diluyente. Un ejemplo de este tipo de tecnología se describe en la patente de EE.UU. N° 5.703.137 en donde diluyentes de ésteres tales como lactato de n-butilo se utilizan como diluyentes reactivos para fotoiniciadores de sales de onio.

25 Cuando el fotoiniciador se almacena en forma líquida, puede tener una tendencia a degradarse y a mostrar un nivel reducido de rendimiento si se utiliza después de haber sido almacenado durante un largo tiempo. Aunque no se desea estar ligado por teoría específica alguna, los autores de la invención plantean la hipótesis de que algunos cationes deben ser liberados del fotoiniciador durante el período de almacenamiento.

Además, cuando se seleccionan determinados diluyentes para el fotoiniciador, se cree que una pequeña cantidad de la reacción prematura entre el diluyente con los cationes generados a partir del compuesto fotoiniciador puede producir subproductos potencialmente nocivos.

Por consiguiente, existe una necesidad en la técnica de una composición de fotoiniciador que tenga una excelente estabilidad y que no libere potencialmente subproductos nocivos cuando se utiliza.

Sumario de la invención

35 De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de fotoiniciador catiónica que tiene una excelente estabilidad y que no libera subproductos potencialmente nocivos cuando se utiliza. Más específicamente, los autores de la invención han descubierto, sorprendentemente, que las propiedades de estabilidad y de toxicidad de fotoiniciadores catiónicos se pueden mejorar significativamente mediante la asociación con el compuesto catiónico de una amina estéricamente impedida.

40 Más específicamente, una primera realización de la presente invención proporciona una composición que comprende:

- (a) un compuesto que libera cationes tras la exposición a radiación actínica; y
- (b) un estabilizador de amina.

En realizaciones particularmente preferidas, el compuesto que libera cationes tras la exposición a radiación actínica es un borato de onio, incluso más preferiblemente un borato de yodonio, y la amina estéricamente impedida incluye uno o más grupos amino secundarios o terciarios. Todavía en otras realizaciones preferidas, la composición incluye, además, un diluyente reactivo o no reactivo, siendo particularmente preferido alcohol diacetona.

5 La composición de fotoiniciador se utiliza para polimerizar o reticular uno o más materiales que contienen grupos polimerizables o reticulables. Se prefiere particularmente que los nuevos iniciadores se utilicen para iniciar la reticulación de materiales de poliorganosiloxano que incluyen uno o más grupos reticulables tales como grupos vinilo o epoxi. El fotoiniciador se puede utilizar también para polimerizar o reticular materiales que no contienen silicona que contienen grupos epoxi.

10 Otra realización de la presente invención está dirigida a un método para la polimerización o reticulación de una composición, que comprende las etapas de:

(1) proporcionar un compuesto que tiene grupos polimerizables o reticulables;

(2) añadir al compuesto una cantidad reticulante o polimerizante eficaz de una composición de iniciador que comprende:

15 (a) un compuesto que libera cationes tras la exposición a radiación actínica; y

(b) un estabilizador de amina estéricamente impedida:

(3) exponer la composición resultante a radiación actínica, de forma que la composición de iniciador produce uno o más cationes: y

(4) polimerizar catiónicamente o reticular los grupos polimerizables o reticulables.

20 Es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de fotoiniciador que tiene excelentes propiedades de estabilidad.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar una composición de fotoiniciador que no proporcione una cantidad significativa de subproductos tóxicos cuando se almacena y/o utiliza.

25 Es aún un objeto adicional de la presente invención proporcionar un procedimiento para utilizar el nuevo fotoiniciador.

Estos y otros objetos resultarán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica como se hace referencia a la descripción detallada de la realización preferida.

Descripción Detallada de la Realización Preferida

30 En la descripción de la realización preferida, se utilizará una determinada terminología en aras de la claridad. Dicha terminología pretende abarcar la forma de realización recitada, así como todos los equivalentes técnicos que funcionan de una manera similar para un propósito similar para lograr un resultado similar.

35 Los autores de la invención han descubierto nuevas composiciones de fotoiniciador catiónicas refinadas, útiles para iniciar la polimerización o reticulación de compuestos que tienen grupos funcionales polimerizables o reticulables que no exhiben virtualmente ninguna de las desventajas de las composiciones descritas en la técnica anterior. En particular, dichas nuevas composiciones incluyen un agente estabilizante amino y exhiben una estabilidad muy mejorada durante el almacenamiento y durante el uso. Por otra parte, se eliminan virtualmente reacciones de polimerización incontroladas dentro de las composiciones, sin inhibir la capacidad de dichas composiciones de reticularse bajo condiciones controladas.

Las nuevas composiciones de acuerdo con la invención consisten, básicamente, en los siguientes componentes:

40 - un compuesto que proporciona cationes tras la exposición a radiación actínica, y en particular exposición a los rayos ultravioleta (UV) (es decir, "el fotoiniciador"); y

- un agente amino que tiene propiedades que mejora notablemente la estabilidad durante el almacenamiento y el uso del fotoiniciador.

El compuesto que libera cationes tras la exposición a radiación actínica de acuerdo con la invención comprende cualquier compuesto o mezcla de compuestos que pueden liberar uno o más cationes tras la exposición a radiación actínica (p. ej., radiación infrarroja, por haces de electrones, luz visible o ultravioleta), y preferiblemente se deriva de sales de onio. En particular, las sales de onio se seleccionan entre al menos un elemento que se selecciona de los grupos 15 a 17 de la Tabla Periódica (Chem. y Eng. News, Vol. 63, N° 5 (4 de febrero, 1985), pág. 26) y cuya entidad catiónica y entidad aniónica se definen más adelante en esta memoria. Las mezclas de fotoiniciadores se contemplan específicamente como que caen dentro del alcance de la presente invención.

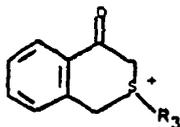
La entidad catiónica de la sal de onio se selecciona de entre:

(1) Las sales de onio que tienen la fórmula $[(R_1)_n-A-(R_2)_m]^+$ (I)

10 en la cual:

- "A" representa un elemento en un grupo de 15 a 17, tal como I, S, Se, P y N;
- El símbolo R_1 representa un radical arilo carbocíclico o heterocíclico que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, que es preferiblemente fenilo, toliilo o toluilo, conteniendo dicho radical heterocíclico opcionalmente al menos un heteroátomo, que es preferiblemente nitrógeno y/o azufre;
- 15 - El símbolo R_2 representa R_1 , un radical alquilo, o un radical alqueno lineal o ramificado que contiene de 1 a 30 átomos de carbono;
- Los dichos radicales R_1 y R_2 pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más de los siguientes: un grupo alcoxi que contiene de 1 a 25 átomos de carbono; un grupo alquilo que contiene de 1 a 25 átomos de carbono; un grupo nitro, un grupo cloro, un grupo bromo, un grupo ciano, un grupo carboxilo y/o un grupo mercapto;
- 20 - n es un número entero que oscila entre 1 y $v + 1$, en donde v es la valencia del elemento A; y
- m es un número entero que oscila entre 0 y $v - 1$, en donde $n + m = v + 1$.

(2) Las sales de oxoisotiocromanio que tienen la siguiente fórmula general:



25 en la que el símbolo R_3 representa un radical alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 20 átomos de carbono; un radical cicloalquilo lineal o ramificada que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, o un radical arilo.

Por ejemplo, las sales de oxoisotiocromanio que se pueden utilizar son, en particular, las descritas en la solicitud de patente N° WO A90/11303 (publicada el 4 de octubre de 1990). Las sales de oxoisotiocromanio que son particularmente adecuadas incluyen, en particular, la sal de sulfonio de 2-etil-4-oxoisotiocromanio o de 2-dodecil-4-oxoisotiocromanio.

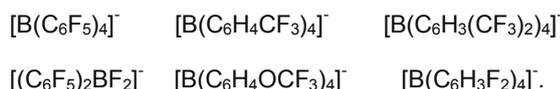
30 La entidad aniónica de dicha sal de onio se selecciona de entre el grupo que consiste en SbF_6^- , PF_6^- , AsF_6^- , $CF_3SO_3^-$, SF_4^- , BCl_4^- , $B(O_3SCF_3)_4^-$, $B(O_3SC_2F_5)_4^-$ y $B(O_3SC_4F_9)_4^-$. Sin embargo, también se pueden utilizar otras entidades aniónicas, tales como las descritas en la solicitud de patente N° EP-A 697 449 (página 4, líneas 28 a 37).

35 Además, en el caso de una entidad aniónica que consiste en borato, dicha entidad se puede seleccionar de entre el grupo que consiste en entidades que tienen la fórmula general $[B X_a (R_4)_b]^-$ (II), que también incluye BF_4^- y BCl_4^- , y en los que:

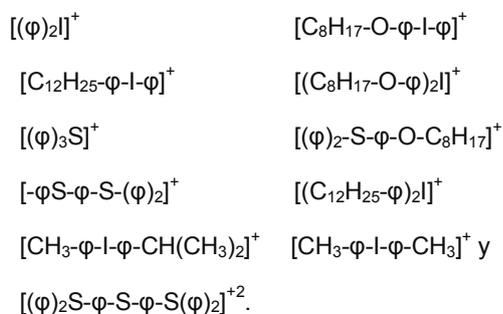
- a es un número entero entre 0 y 4,
- b es un número entero entre 0 y 4, con $a + b = 4$,
- Los símbolos X representan:
 - 40 - un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de cloro o flúor; o
 - una función -OH, con $a = 0$ a 2,
- Los símbolos R_4 son o bien iguales o diferentes, y representan

- un radical fenilo sustituido con al menos un grupo atractor de electrones, preferiblemente CF₃, OCF₃, NO₂ o CN, o por al menos 2 átomos de halógeno, preferiblemente átomos de flúor;
- un radical arilo que contiene al menos dos anillos aromáticos tales como difenilo o naftilo, opcionalmente sustituido con al menos un elemento o un grupo atractor de electrones, preferiblemente CF₃, NO₂ o CN, o un átomo de halógeno, particularmente un átomo de flúor.

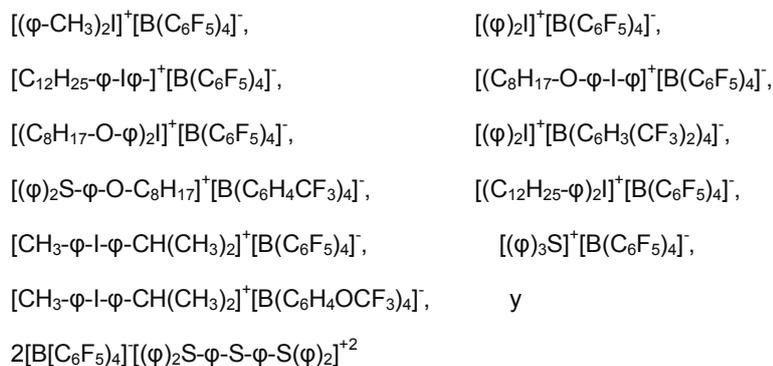
La entidad aniónica que consiste en un borato se selecciona ventajosamente de entre los siguientes aniones:



Las sales de onio que tienen la fórmula general (I) se describen en muchos documentos, en particular en las siguientes patentes: N° US-A-4 026 705, n° US-A-4 069 056, n° US-A-4 136 102 y N° US-A-4 173 476. En particular, en el contexto de la invención se emplean los siguientes cationes:



Los iniciadores que se emplean de acuerdo con la invención consisten ventajosamente en los siguientes boratos de onio:



en donde φ en las fórmulas anteriores representa un radical fenilo.

Los boratos de onio utilizados en las composiciones de acuerdo con la presente invención se pueden preparar por medio de una reacción de intercambio entre una sal de la entidad catiónica con una sal de un metal alcalino (por ejemplo, sodio, litio o potasio) de la entidad aniónica. La sal de la entidad catiónica puede ser, por ejemplo, un haluro tal como un cloruro o un yoduro, mientras que el metal alcalino de la sal de la entidad aniónica puede ser sodio, litio o potasio.

Las condiciones de funcionamiento (es decir, las respectivas cantidades de los reactivos, la selección de los disolventes, la duración, la temperatura y la presencia o ausencia de agitación) son conocidas y están dentro de las capacidades de los expertos en la técnica. Dichas condiciones deben permitir que la sal de iniciador deseada sea

recuperada en forma sólida, a través de filtración del precipitado que se forma, o bien en forma de un aceite, a través de la extracción con un disolvente apropiado.

5 Las sales de metales alcalinos de la entidad aniónica se pueden preparar de acuerdo con procedimientos conocidos, a través de una reacción de intercambio entre un compuesto de halógeno-borato y un compuesto organometálico (tal como un compuesto de magnesio, litio o estaño) que contiene los grupos de hidrocarburos deseados en cantidades estequiométricas. La citada reacción puede ir seguida, opcionalmente, de hidrólisis, con la ayuda de una disolución acuosa del haluro de metal alcalino. Este tipo de síntesis se describe, por ejemplo, en J. of Organometallic Chemistry, Vol. 178 (1979), págs. 1-4; J.A.C.S., Vol. 82 (1960), pág. 5298; Anal. Chem. Acta, Vol. 44 (1969), págs. 175-183; patentes N° US-A-4 139 681 y N° DE-A-2 901 367; y Zh. Org. Khim., Vol. 25, N° 5 (mayo de 1989), págs. 1099-1102.

10 El compuesto fotoiniciador está generalmente en forma de un sólido (es decir, un polvo), y cuando se utiliza está habitualmente en forma de una disolución en un disolvente o diluyente. Las proporciones, en peso, entre el fotoiniciador o fotoiniciadores, por un lado, y el disolvente, por otra parte, están entre 0,1 y 99 partes por cada 100 partes de disolvente, y preferiblemente de 10 a 50 partes.

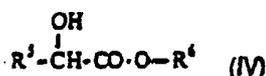
15 Los disolventes que pueden utilizarse para el fotoiniciador son extremadamente numerosos y variados, y se seleccionan de acuerdo con el fotoiniciador que se utiliza y de conformidad con los otros constituyentes de la composición de acuerdo con la invención.

En términos generales, los disolventes pueden ser alcoholes, ésteres, éteres, cetonas, compuestos clorados, o nitrilos.

20 Los alcoholes que se pueden seleccionar incluyen alcohol isopropílico, alcohol isobutílico, alcohol n-butílico, metil-isobutil-carbinol, alcohol diacetona, 2-etilhexanol, para-tolil-etanol, alcohol isopropil-bencílico, alcohol bencílico, metanol y etanol. Los éteres comúnmente utilizados son 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, dietilenglicol y polietilenglicol 200. Los ésteres habituales son maleato de dibutilo, malonato de dimetil-etilo, salicilato de metilo, adipato de dioctilo, tartrato de butilo, lactato de etilo, lactato de n-butilo y lactato de isopropilo. Otros disolventes que se pueden utilizar para el baño de fotoiniciador y que caen dentro de las otras categorías de disolventes citados aquí anteriormente incluyen acetónitrilo, benzonitrilo, acetona, ciclohexanona, tetrahidrofurano, diclorometano y clorobenceno. De los disolventes/diluyentes mencionados, se prefiere particularmente el uso de alcohol diacetona.

25 Además, entre los disolventes que se pueden utilizar para solubilizar el o los fotoiniciadores, determinados tipos de disolventes orgánicos que donan protones y que tienen una estructura aromática, así como determinados tipos de ésteres de ácidos carboxílicos hidroxilados, son capaces no sólo de solubilizar los fotoiniciadores, sino también de mejorar de forma significativa su comportamiento, en términos de reactividad y cinética. Estos tipos de disolventes, que son conocidos como "diluyentes reactivos", se describen a continuación, y se utilizan ventajosamente como un disolvente para el o los fotoiniciadores.

35 El tipo de disolvente en el que se solubiliza preferentemente el fotoiniciador se selecciona de entre los ésteres de ácidos carboxílicos hidroxilados que son líquidos a temperatura ambiente (23°C) y que tienen la siguiente fórmula general (IV):



en la cual:

- Los símbolos R⁵ y R⁶ son idénticos o diferentes, y representan:
 - 40 - un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y que puede estar opcionalmente sustituido con un grupo alcoxi lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono;
 - un radical cicloalquilo que tiene de 4 a 10 átomos de carbono y que puede estar opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo o alcoxi lineales o ramificados que tienen de 1 a 4 átomos de carbono;

- un radical arilo que tiene de 5 a 12 átomos de carbono y que puede estar opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo o alcoxi lineales o ramificados que tienen de 1 a 4 átomos de carbono; y/o
- 5 - un radical aralquilo o aroxialquilo en el que la porción arilo es un grupo que tiene de 5 a 12 átomos de carbono y que puede estar opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo o alcoxi lineales o ramificados que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, y la parte alquilo es un grupo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.
- El símbolo R_5 puede representar también:
 - un radical alcoxi lineal o ramificado que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, y/o
 - 10 - un radical cicloalquilo que tiene de 4 a 10 átomos de carbono y que puede estar opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo o alcoxi lineales o ramificados que tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

15 Cuando se utilizan como disolventes, estos ésteres de ácidos carboxílicos hidroxilados poseen propiedades que permiten una mejora significativa en el comportamiento reactivo y cinético de los fotoiniciadores, y también en las propiedades finales de los revestimientos reticulados obtenidos.

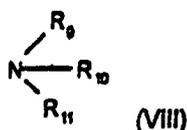
Específicamente, los resultados más valiosos se obtienen con este tipo de disolvente, que está formado por al menos un éster de ácido carboxílico hidroxilado que tiene la fórmula general (IV), en que:

- R_5 representa un radical alquilo lineal que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y
 - R_6 representa un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono.
- 20 Más preferentemente, el disolvente utilizado está formado por al menos un éster del ácido láctico que tiene la fórmula general (IV) en la que R_5 representa un radical metilo y R_6 representa un radical alquilo lineal que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo cualquiera de los siguientes radicales: metilo, etilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, amilo y octilo. En este caso, las proporciones, en peso, de los fotoiniciadores son de 10 a 50 partes por cada 100 partes de disolvente. Esta familia preferida de disolventes también tiene las ventajas de ser muy económica, no es particularmente tóxico, es fácil de manipular y es compatible con las sales de iniciadores conocidos.
- 25

El otro componente de la composición de la invención comprende al menos una amina que funciona como un agente estabilizante. La amina tiene preferiblemente un punto de ebullición mayor que 150°C y preferiblemente mayor que 200°C. La citada amina puede ser una amina secundaria o terciaria.

30 Aminas que se pueden utilizar en las composiciones de acuerdo con la invención incluyen:

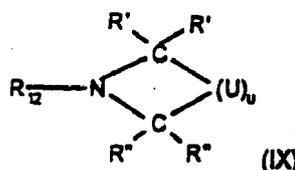
- (1) una amina secundaria o terciaria que tiene la siguiente fórmula general (VIII):



en la que R_9 , R_{10} y R_{11} son idénticos y/o diferentes, y se seleccionan de entre el grupo que consiste en:

- 35 - un radical alquilo, alcoxi o alquilenos monovalente, lineal o ramificado, que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, y que puede contener y/o puede estar sustituido con al menos un heteroátomo, preferiblemente un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno (por ejemplo, con el fin de formar una función reactiva tal como un grupo epoxi, cetona o hidroxilo);
- un radical cicloalquilo monovalente que contiene entre 3 y 9 átomos de carbono, y que pueden contener y/o puede estar sustituido con al menos un heteroátomo, preferiblemente un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno (por ejemplo, con el fin de formar una función reactiva tal como un grupo epoxi, cetona o hidroxilo); y
- 40 - un radical hidrógeno.

(2) Aminas cíclicas estéricamente dispuestas que tienen la siguiente fórmula general (IX):



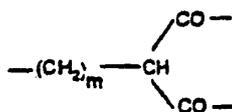
en la que:

- 5 - R_{12} corresponde a R_9 .
- R' y R'' son iguales o diferentes y corresponden a radicales alquilo lineales o ramificados que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, y que pueden contener y/o estar sustituidos con al menos un heteroátomo, preferiblemente un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno (por ejemplo, con el fin de formar una función reactiva tal como un grupo epoxi, cetona o hidroxilo):
- 10 - U es una valencia libre o un radical metileno y u está entre 1 y 9, con el fin de formar un anillo que puede:
 - contener al menos un heteroátomo, preferiblemente un átomo de oxígeno, azufre, o un átomo de nitrógeno, y/o
 - puede estar sustituido con al menos un heteroátomo o con un radical alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 4 átomos, con el heteroátomo siendo preferiblemente un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno (por ejemplo, con el fin de formar una función reactiva tal como un grupo epoxi, cetona o hidroxilo).

(3) Aminas que consisten en grupos que tienen las fórmulas generales (VIII) y (IX), interconectados por al menos un radical orgánico saturado o insaturado, y al menos un radical divalente R_{13} , que puede contener y/o estar sustituido con un heteroátomo.

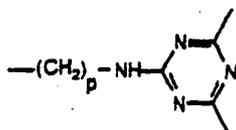
20 Como ejemplos no limitantes, el radical R_{13} se puede seleccionar de entre los siguientes radicales:

- radicales alquilo lineales o ramificados que tienen de 2 a 18 átomos de carbono;
- radicales alquilo-carbonilo, cuya parte alquilo, que puede ser lineal o ramificada, contiene de 2 a 20 átomos de carbono;
- 25 - radicales alquilo-ciclohexilo, cuya parte alquilo, que puede ser lineal o ramificada, contiene de 2 a 12 átomos de carbono, y cuya parte ciclohexilo incluye un grupo -OH y opcionalmente 1 ó 2 radicales alquilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono;
- radicales que tienen la fórmula $-R_{14}-O-R_{14}$, en que los radicales R_{14} , que pueden ser idénticos o diferentes, representan radicales alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono;
- 30 - radicales que tienen la fórmula $-R_{14}-O-R_{14}$, en que los radicales R_{14} tienen los significados indicados anteriormente, y uno de ellos o ambos están sustituidos con uno o dos grupos -OH:
- radicales que tienen la fórmula $-O-CO-R_{14}$, en que el radical R_{14} tiene el significado indicado aquí anteriormente,
- radicales que tienen la fórmula $-R_{14}-COO-R_{14}$, en que los radicales R_{14} tienen los significados indicados aquí anteriormente,
- 35 - radicales que tienen la fórmula $-R_{15}-O-R_{16}-O-CO-R_{15}$, en que los radicales R_{15} y R_{16} , que pueden ser idénticos o diferentes, representan radicales alquilo que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, y el radical R_{16} está opcionalmente sustituido con un radical hidroxilo;
- grupos trivalentes que tienen la siguiente fórmula:



en donde m representa un número de 2 a 20, o

- grupos trivalentes que tienen la siguiente fórmula:



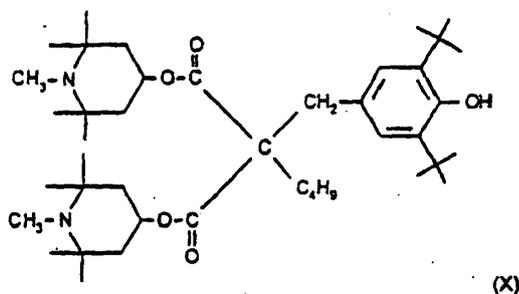
5 en que p representa un número de 2 a 20.

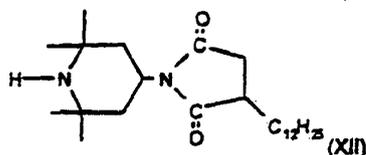
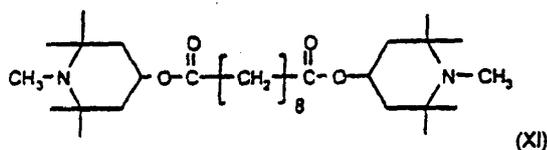
Las aminas dispuestas estéricamente de acuerdo con las composiciones de acuerdo con la invención incluyen en α en el átomo de nitrógeno, grupos alquilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, y preferiblemente grupos metilo. De acuerdo con otra realización preferida de la invención, las aminas dispuestas estéricamente contienen grupos piperidino.

- 10 Cabe señalar que la mayoría de las aminas dispuestas estéricamente, utilizadas como agentes fotoestabilizadores, en particular los que tienen aminas estéricamente impedidas (es decir, los del tipo "HALS") han demostrado ser excelentes candidatos para cumplir los requisitos para los estabilizadores utilizados en el contexto de la invención, a pesar de que su propiedad intrínseca de la estabilidad en presencia de luz no tiene relación directa alguna con el mecanismo de acción de los agentes estabilizantes amino para las composiciones de acuerdo con la invención.
- 15 En este sentido, se pueden utilizar diversos tipos de aminas espacialmente dispuestas tales como los descritos en los documentos EP 162 524 y EP 263 561. En la medida necesaria para la terminación, las descripciones de estas referencias se incorporan expresamente como referencia.

Muchos tipos de aminas espacialmente dispuestas que están disponibles comercialmente en el sector industrial han proporcionado buenos resultados. Estas aminas incluyen:

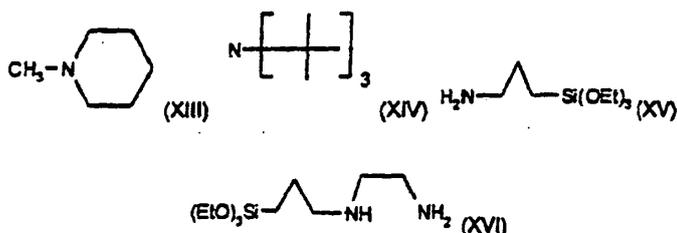
- 20 - Los productos TINUVIN vendidos comercialmente por la compañía CIBA GEIGY, y particularmente los productos conocidos como TINUVIN 144 y TINUVIN 292, que tienen las fórmulas generales (X) y (XI) respectivamente;
- Los productos CYAGARD vendidos comercialmente por CYTEC, y en particular el producto conocido como CYAGARD UV 1164L; y
- 25 - Los productos SANDUVAR, y particularmente el producto conocido como SANDUVAR 3055, que tiene la fórmula general (XII) y que se vende comercialmente por la compañía SANDOZ.





5 De los materiales disponibles comercialmente anteriores, el compuesto TINUVIN 292 es particularmente preferido.

Otros tipos de aminas que tienen las fórmulas generales (VIII) y (IX) son también buenos candidatos para uso en las composiciones de acuerdo con la invención. Como un ejemplo, se da la estructura de algunas de estas aminas a continuación:



10

15

El porcentaje del agente de amino utilizado generalmente, en peso en relación al peso total del compuesto fotoiniciador (exclusivo de cualquier diluyente), es de entre 0,2 y 0,8 por ciento en peso de sólidos fotoiniciadores y preferiblemente entre 0,3 y 0,7 por ciento en peso. En el caso del agente de amino de tipo HALS, la cantidad es del orden de 0,4 a 0,6 por ciento en peso.

20

La composición fotoiniciador se utiliza para iniciar la polimerización de uno o más compuestos o composiciones que contiene uno o más grupos funcionales que son reticulables o polimerizables a través de reticulación catiónica o polimerización. En la práctica, la iniciación se produce mediante la exposición del fotoiniciador a radiación actínica que, a su vez, provoca la liberación de uno o más cationes desde el fotoiniciador. La expresión "radiación actínica" se define para dar a entender cualquier tipo de radiación que permite la liberación de cationes desde el fotoiniciador. En la práctica, radiación ultravioleta, de luz visible, infrarroja, de haz de electrones o de microondas son fuentes de radiación particularmente preferidas, siendo la más preferida una fuente ultravioleta que opera a una longitud de onda de entre aproximadamente 200 y aproximadamente 400 nanómetros.

25

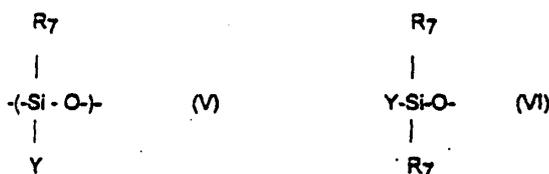
En la práctica, el compuesto o la composición que contiene uno o más grupos reticulables o polimerizables es o bien un o unos poliorganosiloxanos que tiene grupos funcionales que se pueden reticular por medio catiónicos o un compuesto etilénicamente insaturado o composición que no es un poliorganosiloxano y que contiene uno o más grupos epoxi. En la práctica, la concentración del fotoiniciador o iniciadores que está presente es de entre 0,05 y 2% en peso en dicho baño, y preferiblemente entre 0,2 y 0,6% de toda la composición (composición de iniciador, compuesto/composición polimerizable o reticulable, y aditivos opcionales).

30

En realizaciones particularmente preferidas, el compuesto/composición que contiene uno o más grupos reticulables o polimerizables es un poliorganosiloxano, o una mezcla de poliorganosiloxanos. Los poliorganosiloxanos que pueden ser reticulados por medios catiónicos y que entran en la composición de acuerdo con la invención contienen grupos funcionales del tipo epoxi y/o viniléter.

35

Los citados poliorganosiloxanos son lineales o esencialmente lineales, consisten en grupos que tienen la fórmula general (V), y se terminan mediante grupos que tienen la fórmula general (VI) o bien son cíclicos y consisten en grupos que tienen la fórmula general, según se indica a continuación:



en la que:

- Los símbolos R_7 son similares o diferentes, y representan:
 - un radical alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono y que puede estar opcionalmente sustituido con al menos un halógeno, preferiblemente flúor, consistiendo los radicales alquilo preferiblemente en los radicales metilo, etilo, propilo, octilo y 3,3,3-trifluoropropilo;
 - un radical cicloalquilo que contiene entre 5 y 8 átomos de carbono cíclicos, que puede estar opcionalmente sustituido como se ha expuesto anteriormente;
 - un radical arilo que contiene entre 5 y 12 átomos de carbono, que puede estar sustituido como se ha expuesto anteriormente, y que consiste preferiblemente en fenilo o diclorofenilo; o
 - un radical aralquilo que tiene una parte alquilo que contiene entre 5 y 4 átomos de carbono y una parte arilo que contiene entre 5 y 12 átomos de carbono, que puede estar opcionalmente sustituido, en la parte arilo, por halógenos, radicales alquilo y/o radicales alcoxi que contienen de 1 a 3 átomos de carbono;
- Los símbolos Y son similares o diferentes, y representan
 - el grupo R_7 , un radical hidrógeno, y/o
 - un grupo organofuncional que puede estar reticulado por medio catiónicos, y preferiblemente un grupo epoxi funcional y/o un grupo viniloxi funcional, ligado al silicio en el poliorganosiloxano por medio de un radical divalente que contiene de 2 a 20 átomos de carbono, y que puede contener al menos una heteroátomo, preferiblemente un átomo de oxígeno; y
 - al menos uno de los símbolos Y representa un grupo funcional orgánico que puede ser reticulado por medio catiónicos.

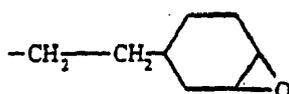
Preferiblemente, al menos uno de los símbolos R_7 en los poliorganosiloxanos utilizados en las composiciones de acuerdo con la invención representa un radical fenilo, xililo, toliilo o diclorofenilo.

- 25 También es ventajoso que al menos el 60% (molar) de los radicales R_7 en los poliorganosiloxanos utilizados en las composiciones de acuerdo con la invención sean radicales metilo.

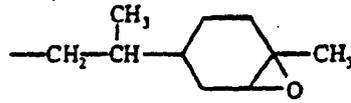
De acuerdo con una variante preferida de la invención, de 1 a 50%, y preferiblemente de 5 a 25% de los átomos de silicio en el poliorganosiloxano incluyen un grupo funcional reticulado.

Los grupos Y epoxi funcionales se seleccionan usualmente de entre:

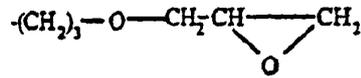
- 30 a)



- b)

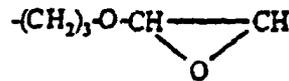


c)



y/o

5 d)



Los grupos funcionales corresponden preferentemente a los de la fórmula a).

Además, los grupos Y viniloxifuncionales se seleccionan usualmente de entre:

- 10 - (CH₂)₃-O-CH=CH₂
 - -O-(CH₂)₄-O-CH=CH₂

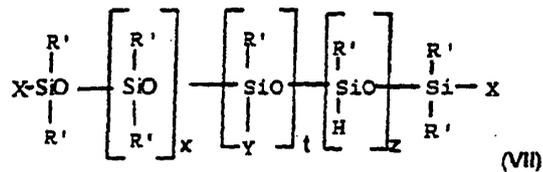
y/o

- (CH₂)₃-O-R₈-O-CH=CH₂

en que R₈ es:

- 15 - un radical alqueno lineal o ramificado que contiene de 1 a 12 átomos de carbono y que puede estar sustituido como se ha definido anteriormente: o
 - un radical arileno que contiene de 5 a 12 átomos de carbono y que es preferiblemente fenileno y que puede estar sustituido, preferiblemente con 1 a 3 grupos alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono.

20 Más específicamente, los poliorganosiloxanos utilizados en las composiciones de acuerdo con la invención tienen la siguiente fórmula general (VII):



en la que:

- 25 - Los símbolos R' tienen el mismo significado que los símbolos R₇ mencionados aquí anteriormente para las fórmulas (V) y (VI); y preferiblemente, cuando R' es un radical alquilo lineal o ramificado, contiene de 1 a 4 átomos de carbono;

- los símbolos X son idénticos o diferentes, y representan un radical monovalente seleccionado de entre los radicales Y, H y/u -OH:
 - x es un número entero o una fracción que oscila entre 20 y 150, y preferiblemente entre 30 y 100;
 - t es un número entero o una fracción que oscila entre 3 y 9, y preferiblemente entre 6 y 9; y
- 5 - z es un número entero o una fracción que oscila entre 0 y 5: y preferiblemente entre 0 y 2.

Los poliorganosiloxanos epoxi funcionales se pueden preparar a través de una reacción de hidrosililación entre aceites con grupos Si-H y compuestos epoxi funcionales tales como 1,2-epoxi-4-vinilciclohexano y alil-glicidil-éter.

Los poliorganosiloxanos vinil funcionales se pueden preparar a través de una reacción de hidrosililación entre aceites con grupos Si-H y compuestos epoxi funcionales tales como el alil-vinil-éter y alil-viniloxi-etoxi-benceno.

- 10 Los poliorganosiloxanos epoxi funcionales o viniloxi funcionales utilizados dentro del contexto de la invención se envasan usualmente en forma de fluidos que tienen una viscosidad dinámica de 10 a 10.000 mm² por segundo a una temperatura de 25°C, y preferiblemente una viscosidad dinámica de 100 a 600 mm² por segundo a dicha temperatura.

- 15 La viscosidad dinámica, a 25°C, de todas las siliconas consideradas en la presente descripción se puede medir con ayuda de un viscosímetro BROOKFIELD, de acuerdo con la norma AFNOR N° 76-102 (febrero de 1972).

- 20 Las composiciones de acuerdo con la invención también pueden incluir otros ingredientes tales como moduladores de adherencia que hacen que sea posible aumentar o reducir las fuerzas de adherencia obtenidas del poliorganosiloxano solo (p. ej., resinas de silicona lineales o polímeros que contienen funciones vinilo, epoxi, vinil-éter o alcohol); pigmentos; foto-sensibilizadores; agentes antifúngicos, antibacterianos y antimicrobianos; inhibidores de la corrosión, etc.

Compuestos o composiciones preferidos que contienen grupos reticulables o polimerizables, que no se basan en la química de silicona, incluyen los siguientes: resinas epoxídicas alifáticas y aromáticas, monómeros y polímeros.

- 25 Las composiciones de acuerdo con la invención que incluyen el compuesto o la composición que contiene grupos reticulables o polimerizables son útiles en el campo de los revestimientos anti-adherencia sobre materiales de celulosa, películas, pinturas, la encapsulación o embutición de componentes eléctricos y electrónicos, revestimientos para tejidos textiles, y para el revestimiento de fibras ópticas.

Son particularmente valiosas cuando se utilizan en forma líquida a fin de hacer un material (tal como láminas de metal o películas, vidrio, materiales plásticos o papel) no adhesivo con respecto a otros materiales a los que de otra manera normalmente se adhieren.

- 30 Las composiciones de acuerdo con la invención exhiben ventajosamente un grado de viscosidad que no excede de 5000 mPa/s, y que preferiblemente no excede de 4000 mPa/s a 25°C. Como una variante, se pueden preferir las composiciones cuya viscosidad del baño esté entre 200 y 1000 mPa/s a 25°C.

- 35 La invención también se refiere a un procedimiento que hace posible hacer la superficie de un primer artículo (por ejemplo, láminas) no adhesiva cuando entra en contacto con la superficie de un segundo artículo, en casos en los que la superficie de dicho primer artículo normalmente se adhiere a la superficie del segunda artículo. El proceso para hacer esto implica las siguientes etapas:

(1) proporcionar un compuesto que tenga grupos polimerizables o reticulables;

(2) añadir al compuesto una cantidad eficaz como reticulable o polimerizable de una composición del iniciador, que comprende:

- 40 (a) un compuesto que libera cationes tras la exposición a radiación actínica; y
- (b) un estabilizador de amina estéricamente impedida;

(3) exponer la composición resultante a la radiación actínica, de forma que la composición de iniciador produce uno o más cationes; y

(4) polimerizar o reticular catiónicamente los grupos polimerizables o reticulables.

En realizaciones preferidas, este procedimiento para la preparación de un artículo con una superficie no adhesiva incluye las siguientes etapas:

- 5 a) aplicar una cantidad de la composición de acuerdo con la invención, usualmente entre 0,1 y 5 gramos por metro cuadrado de la superficie de dicho artículo; y
- b) a continuación, reticular la composición mediante la aplicación de energía, la cual es proporcionada, al menos en parte, y preferiblemente en su totalidad, por la radiación UV.

10 La radiación UV que se utiliza tiene una longitud de onda entre 200 y 400 nanómetros (nm). La duración de la etapa de irradiación puede ser breve - generalmente menos de 1 segundo - y puede ser del orden de unas pocas centésimas de segundo para capas muy delgadas de composiciones depositadas sobre las superficies en cuestión. La reticulación se lleva a cabo ventajosamente sin la aplicación de calor alguno. Sin embargo, la invención no excluye una etapa que consiste en el calentamiento a una temperatura entre 25 y 100°C.

15 Además, el tiempo de endurecimiento puede ser regulado, en particular a través del número de lámparas UV utilizadas, a través de la duración de la exposición a la radiación UV y a través de la distancia entre la composición y la lámpara UV.

20 Las composiciones que no incluyen un disolvente (es decir, las composiciones no diluidas) se aplican con la ayuda de dispositivos que son adecuados para depositar, de una manera uniforme, pequeñas cantidades de los fluidos sobre una superficie. Para este propósito, uno puede por ejemplo utilizar un dispositivo denominado "Helio-glissant", que consiste específicamente en dos cilindros superpuestos. La función del cilindro inferior, que se sumerge en el recipiente de revestimiento que contiene la composición, es impregnar, en forma de una capa muy delgada, el cilindro superior, cuya función es entonces depositar sobre el papel las cantidades deseadas de la composición con la que dicho cilindro superior ha sido impregnado. Una cuantificación de este tipo se obtiene mediante el ajuste de la velocidad respectiva de los dos cilindros, que giran en direcciones opuestas en relación uno con otro.

25 Las cantidades de las composiciones depositadas sobre los sustratos son variables, oscilando en la mayoría de casos entre 0,1 y 5 gramos por metro cuadrado de la superficie tratada. Estas cantidades dependen de la naturaleza de los sustratos y de las propiedades anti-adherencia deseadas, en la mayoría de los casos, dichas cantidades están entre 0,5 y 3 gramos por metro cuadrado para sustratos no porosos.

30 Los artículos, materiales o sustratos revestidos pueden ser colocados posteriormente en contacto con otros materiales adhesivos tales como, por ejemplo, determinados materiales de caucho o acrílicos. Después de haberse realizado el contacto a través de la aplicación de presión, los materiales adhesivos pueden ser fácilmente separados del artículo que ha sido revestido con el artículo foto-reticulado.

35 Aunque no se desea estar ligado a ninguna teoría científica en particular, los autores de la invención han descubierto, sorprendentemente, que la presencia de la amina en combinación con el fotoiniciador proporciona un aumento significativo en la vida útil del iniciador. Esto es particularmente acusado cuando un diluyente está asociado con el iniciador. Se especula que cuando está presente un diluyente, puede haber una liberación prematura de cationes desde el iniciador, reduciendo con ello su eficacia y estabilidad a largo plazo como resultado de una acidez incrementada de la composición. Se cree, además, que la amina funciona para secuestrar cualesquiera cationes que son liberados de forma inadvertida, evitando con ello la degradación del material.

40 Además, cuando está presente un diluyente, se podrían formar subproductos del diluyente que pueden potencialmente plantear problemas medioambientales y de eliminación. De nuevo, aunque no se desea estar ligado a teoría científica particular alguna, se cree que tales subproductos no se forman como resultado de las interacciones de amina/iniciador/diluyente.

La invención se describe adicionalmente en los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplo Comparativo 1

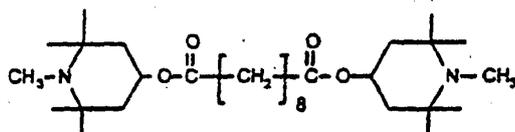
45 20 partes de tetrakis(pentafluorofenil)borato de tolicumilyodonio que tiene la siguiente fórmula general:



se añaden a 80 partes de alcohol diacetona. El borato de yodonio se prepara de acuerdo con el procedimiento general descrito en las solicitudes de patente europea N° 562 922 y N° 562 897. En la medida necesaria para la terminación, las divulgaciones contenidas en las mismas se incorporan expresamente como referencia.

5 Ejemplo 2

Para la composición del Ejemplo Comparativo 1, se añaden 1000 partes por millón del compuesto comercialmente disponible como TINUVIN 292 de Ciba Geigy. Se cree que su estructura química se muestra en la siguiente fórmula.



Ensayos de Composiciones de Ejemplo

10 (1) Estabilidad al Envejecimiento

Las respectivas composiciones se someten a ensayo en cuanto a la estabilidad al envejecimiento mediante la medición del pH a lo largo de un período de tiempo. Se utilizan dos condiciones de almacenamiento; una a 70°F, la otra a 120°F. El mantenimiento del pH lo más elevado posible durante el período de tiempo de almacenamiento es un resultado deseado. Los resultados se muestran en las tablas adjuntas. Los valores en las tablas son unidades de pH.

15

Meses a 70°F	Composición del Ejemplo Comparativo 1	Composición del Ejemplo 2
0	6,21	8,37
0,25	6,2	7,5
0,5	4,16	7,44
0,75	3,72	7,12
1	4,42	6,84
2	4,49	6,4
3	4,98	6,02
4	4,38	6,43
5	4,53	5,89
6	4,49	5,72
8,5	3,13	5,67
0	4,03	7,46
0,03	4,31	6,42
0,17	4,81	5,99
0,3	4,07	5,88
0,43	4,62	5,92
1,6	4,5	6,47
2,77	3,32	5,54
3,93	1,9	5,29
6,28	1,45	4,5

(2) Presencia de Subproductos

5 El diluyente alcohol diacetona puede generar y liberar óxido de mesitilo, un subproducto indeseable, en la solución de fotoiniciador a lo largo del tiempo. Se mide el porcentaje de óxido de mesitilo presente en el iniciador después del almacenamiento tanto a 70°F (almacenamiento durante aproximadamente 8 meses) como a 120°F (almacenamiento durante aproximadamente 5,7 meses). La cantidad de óxido de mesitilo presente en el iniciador (porcentaje en peso) después del almacenamiento se muestra en la siguiente tabla.

Temperatura de almacenamiento	Muestra	Porcentaje de Óxido de Mesitilo
70°F	Ejemplo Comparativo 1	0,5
70°F	Ejemplo 2	0,3
120°F	Ejemplo Comparativo 1	24,8
120°F	Ejemplo 2	0,8

10 Los datos anteriores sugieren que el fotoestabilizador de amina estéricamente impedida TINUVIN 292 [HALS] retarda eficazmente la "acidificación" gradual del fotoiniciador catiónico que resulta de la degradación espontánea de la sal borato de yodonio. Se cree que el TINUVIN 292 logra esta hazaña ayudando a mantener la neutralidad del pH de la disolución de borato de yodonio/alcohol diacetona así como actuando como un agente depurador de protones [H+] de carácter ácido eficaz. Además, retardando la "acidificación" de la disolución de borato de yodonio/alcohol diacetona, el TINUVIN 292 indirectamente ayuda a evitar la degradación "fomentadora por ácido" del diluyente alcohol diacetona que genera óxido de mesitilo indeseable.

20 La composición del Ejemplo 2 se utiliza para iniciar la polimerización y/o reticulación de un poliorganosiloxano reactivo catiónico que contiene grupos epoxi reactivos que se utiliza en última instancia para formar un revestimiento anti-adherente. La eficiencia de la fotoiniciador del Ejemplo 2, incluso uno que ha sido almacenado durante más de seis meses, excede la de fotoiniciadores comparativos que no contienen el agente estabilizante de amina. Esto es presumiblemente porque el estabilizador previene la degradación in situ de la composición de fotoiniciador a lo largo de un período de tiempo.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de fotoiniciador catiónica que tiene una excelente estabilidad y que no libera subproductos potencialmente perjudiciales cuando se utiliza, que consiste en:

(a) un compuesto que libera cationes tras la exposición a radiación actínica;

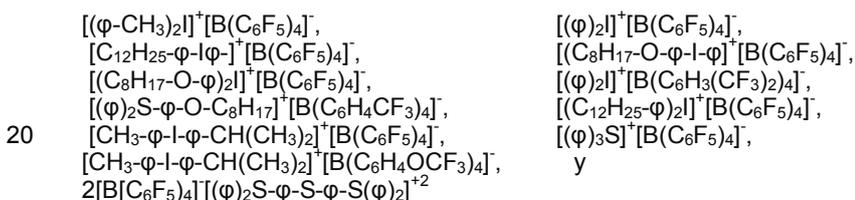
5 (b) un estabilizador de amina estéricamente impedida; y

(c) un diluyente seleccionado del grupo que consiste en alcoholes, ésteres, éteres, cetonas, compuestos clorados y nitrilos.

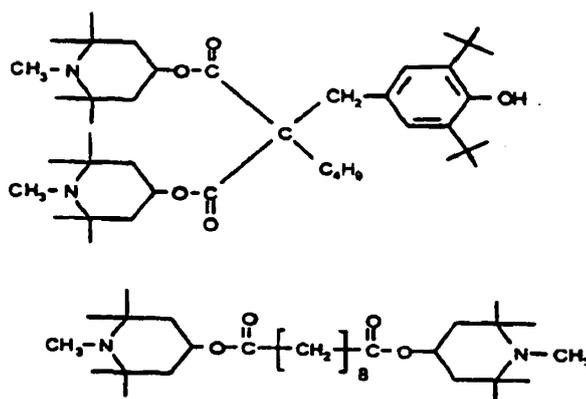
10 2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el componente (a) es una sal de onio, preferiblemente un borato de onio, y más preferiblemente un borato de yodonio.

3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el componente (a) comprende al menos una sal de onio que tiene una parte aniónica, en donde la entidad aniónica de dicha sal de onio se selecciona del grupo que consiste en SbF_6^- , BF_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , $\text{B}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_4^-$, $\text{B}(\text{O}_3\text{SC}_2\text{F}_5)_4^-$ y $\text{B}(\text{O}_3\text{SC}_4\text{F}_9)_4^-$.

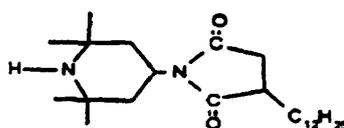
15 4. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el componente (a) se selecciona del grupo que consiste en



25 5. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el componente (b) se selecciona del grupo que consiste en



y



30

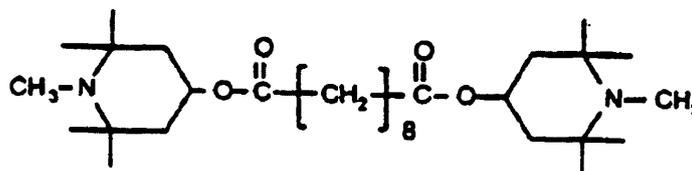
6. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho diluyente se selecciona del grupo que consiste en alcohol isopropílico, alcohol isobutílico, alcohol n-butílico, metil-isobutil-carbinol, alcohol diacetona, 2-etilhexanol, para-tolil-etanol, alcohol isopropil-bencílico, alcohol bencílico, metanol, etanol, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, dietilenglicol, polietilenglicol 200, maleato de dibutilo, malonato de dimetil-etilo, salicilato de metilo, adipato de dioctilo, tartrato de butilo, lactato de etilo, lactato de n-butilo, lactato de isopropilo, acetonitrilo, benzonitrilo, acetona, ciclohexanona, tetrahidrofurano, diclorometano y clorobenceno.

7. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde

- el componente (a) es:



10 - el componente (b) es:



- y el diluyente es alcohol diacetona.

8. Un procedimiento para polimerizar o reticular una composición, que comprende las etapas de:

- 15 (1) proporcionar una composición que tenga grupos polimerizables o reticulables;
 (2) añadir a dicha composición una cantidad eficaz como reticulable o polimerizable de una composición de un fotoiniciador catiónica según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,
 (3) exponer la composición resultante a radiación actínica, de forma que la composición de fotoiniciador produce uno o más cationes; y
 20 (4) polimerizar o reticular catiónicamente los grupos polimerizables o reticulables.