

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 578 793**

51 Int. Cl.:

**C07C 45/81** (2006.01)

**C07C 49/83** (2006.01)

**C08F 2/50** (2006.01)

**G03F 7/031** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2010 E 10713146 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.06.2016 EP 2406207**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de mezclas cristalinas de derivados Alfa-Hidroxicarbonilo de Dímeros del Alfa-Metilestireno**

30 Prioridad:

**11.03.2009 IT VA20090018**

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

**01.08.2016**

73 Titular/es:

**IGM RESINS ITALIA S.R.L. (100.0%)  
Via Vincenzo Monti, 8  
20123 Milano (MI) , IT**

72 Inventor/es:

**LI BASSI, GIUSEPPE;  
NORCINI, GABRIELE y  
FEDERICI, LEONARDO**

74 Agente/Representante:

**TORNER LASALLE, Elisabet**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 578 793 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

Procedimiento para la preparación de mezclas cristalinas de derivados alfa-hidroxicarbonilo de dímeros del alfa-metilestireno.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de mezclas cristalinas de derivados alfa-hidroxicarbonilo de dímeros del alfa-metilestireno.

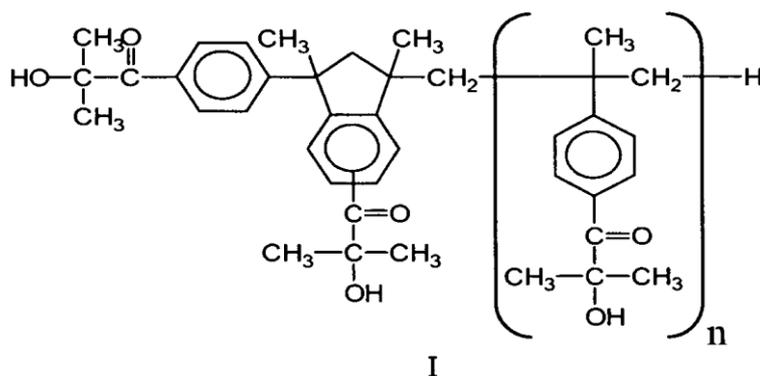
10 El uso de fotoiniciadores bifuncionales y oligoméricos en la fotopolimerización tiene diversas ventajas en comparación al uso de fotoiniciadores monofuncionales y monoméricos, tales como una baja migrabilidad del fotoiniciador de la formulación y una cantidad reducida de compuestos volátiles derivados de su fotodescomposición. Estas características son importantes para el uso industrial porque reducen el riesgo de contaminación del producto final con compuestos no deseados.

Se conocen entre los fotoiniciadores oligoméricos los derivados alfa-hidroxicarbonilo de oligómeros del alfa-metilestireno.

Estos fotoiniciadores se describen, por ejemplo, en el documento US 4,987,159.

15 Están principalmente constituidos de una mezcla de isómeros dímeros y trímeros. A temperatura ambiente la mezcla es un producto altamente viscoso que no puede ser usado fácilmente como tal en aplicaciones industriales.

En el presente documento la expresión "mezcla de derivados alfa-hidroxicarbonilo de oligómeros del alfa-metilestireno" se refiere a mezclas de compuestos de Fórmula I, en los que n es un número igual o mayor que 0:



20 En la Patente US 4,987,159, el solicitante describe la preparación de una mezcla de derivados alfa-hidroxicarbonilo de oligómeros del alfa-metilestireno (principalmente dímeros y trímeros), por: oligomerización y ciclación simultánea del alfa-metilestireno; introducción subsiguiente de grupos carbonilo en los anillos aromáticos por reacción con cloruro de isobutilo; cloración en la posición alfa del carbonilo; e hidrólisis final, para conseguir la mezcla deseada.

25 La mezcla de los derivados alfa-hidroxicarbonilo de oligómeros del alfa-metilestireno del documento US 4,987,159 es un producto con un punto de fluidez de desde 40 a 50°C.

En el presente documento, este producto también se indica con la expresión "mezcla de alta viscosidad".

30 La solicitud internacional WO 02/085832, presentada por el mismo solicitante, describe un procedimiento para la preparación de mezclas sólidas de derivados alfa-hidroxicarbonilo de oligómeros del alfa-metilestireno que contienen al menos un 90% de isómeros dímeros y donde el isómero dímero más reactivo prevalece, empezando desde mezclas de alta viscosidad que contienen al menos un 60% en peso de isómeros dímeros.

El procedimiento de preparación de mezclas sólidas de derivados alfa-hidroxicarbonilo de oligómeros del alfa-metilestireno del documento WO 02/085832 consiste en disolver la mezcla de alta viscosidad en una cantidad específica de disolvente que tenga una polaridad entre 0,1 y 0,7, precipitar y recoger la mezcla sólida.

35 Desafortunadamente, los disolventes que tengan una polaridad entre 0,1 y 0,7 producen mezclas sólidas que son pegajosas y difíciles de recoger, especialmente cuando se intenta precipitar completamente los dímeros 5 y 6 de la mezcla de alta viscosidad de derivados alfa-hidroxicarbonilo de oligómeros del alfa-metilestireno, para incrementar el rendimiento del producto sólido.

La solicitud internacional PCT, WO 2004/099111, presentada por CIBA, describe un procedimiento alternativo para la preparación de derivados alfa-hidroxicarbonilo cristalinos de dímeros del alfa-metilestireno; esta preparación procede a partir de 1,1,3-trimetil-3-fenilindano puro que tiene un contenido bajo en oligómeros y a través de una etapa sintética específica que comprende el uso de cloruro de isobutirilo y la cloración con cloruro de sulfuro o gas cloro.

La solicitud de Patente italiana IT VA2006A000021 da a conocer un procedimiento conveniente para la preparación de derivados alfa-hidroxicarbonilo de oligómeros del alfa-metilestireno que no incluye una etapa de cloración.

Se ha encontrado ahora que las mezclas cristalinas en polvo de derivados alfa-hidroxicarbonilo de dímeros del alfa-metilestireno se pueden preparar inmediatamente en alto rendimiento y pureza a partir de mezclas de derivados alfa-hidroxicarbonilo de oligómeros del alfa-metilestireno, que pueden ser inmediatamente preparados como se describe en el documento US 4,987,159 o en el documento IT VA2006A000021.

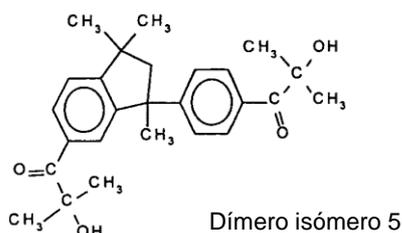
#### Descripción detallada

En consecuencia, la invención es un procedimiento para la preparación de mezclas cristalinas en polvo de derivados alfa-hidroxicarbonilo de dímeros del alfa-metilestireno que tienen una alta pureza a partir de mezclas de derivados alfa-hidroxicarbonilo de oligómeros del alfa-metilestireno, en alto rendimiento.

Las mezclas cristalinas en polvo obtenidas con el procedimiento de la presente invención comprenden más del 95% de derivados alfa-hidroxicarbonilo de dímeros del alfa-metilestireno, el porcentaje del dímero 5 al dímero 6 es de 1,5 a 7,0 (pureza HPLC medida como se especifica en el método analítico descrito posteriormente).

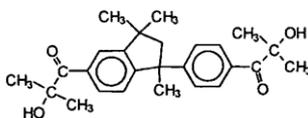
La expresión "isómero dímero 5" o "dímero 5" se refiere al producto de Fórmula II.

#### Fórmula II



La expresión "isómero dímero 6" o "dímero 6" se refiere al producto de Fórmula III.

#### Fórmula III



La expresión "derivados alfa-hidroxicarbonilo de dímeros del alfa-metilestireno" se refiere a los dímeros 5 y 6.

Las mezclas de los derivados alfa-hidroxicarbonilo de oligómeros del alfa-metilestireno útiles como producto inicial pueden prepararse como se describe en el documento US 4,987,159 o en el documento IT VA2006A000021.

El procedimiento para la preparación de mezclas cristalinas en polvo de derivados alfa-hidroxicarbonilo de dímeros del alfa-metilestireno se caracteriza según la reivindicación 1. Comprende las siguientes etapas: a) disolver una mezcla de derivados alfa-hidroxicarbonilo de oligómeros del alfa-metilestireno de fórmula I como se define anteriormente en un disolvente con una polaridad de entre 0,1 y 0,7, con una proporción disolvente/mezcla de derivados alfa-hidroxicarbonilo de oligómeros del alfa-metilestireno de fórmula I de entre 0,2 y 4; b) mantener la mezcla a una temperatura inferior a 40°C durante de 10 a 120 horas; c) recoger por filtración el precipitado sólido así obtenido y lavarlo con al menos 1 parte en peso de disolvente que tenga una polaridad de entre 0 a 0,01

seleccionado a partir de hidrocarburos alifáticos C5-C8 que tengan un punto de fusión inferior a 140°C, a una temperatura de desde 20 a 100°C, removiéndolo; d) quitar los residuos de disolvente mediante métodos convencionales. La mezcla de derivados alfa-hidroxicarbonilo de oligómeros del alfa-metilestireno de la etapa a) contiene generalmente al menos un 60% en peso de los isómeros dímeros 5 y 6.

5 La polaridad del disolvente corresponde a la absorción de energía medida en  $Al_2O_3$ .

La etapa c) se realiza a una temperatura de desde 20 a 100°C, removiendo.

Los disolventes de la etapa c) según la invención son hidrocarburos alifáticos C5-C8 que tienen un punto de fusión inferior a 140°C, tales como el n-hexano, éter de petróleo, n-pentano, ciclopentano, isooctano, n-octano, n-heptano y mezclas de los mismos, siendo el n-hexano el disolvente preferido.

10 El procedimiento de la invención tiene la gran ventaja de que casi todos los dímeros 5 y 6 se pueden recuperar en forma cristalina en polvo teniendo una pureza de al menos el 95% en peso, preferiblemente del 97% o más lo que es altamente reactivo como fotoiniciador.

15 Otra ventaja relevante es que el procedimiento no implica el uso y el consiguiente control de reactivos gaseosos, como el cloro u otros reactivos que pueden producir subproductos gaseosos sulfurados que son nocivos para el medio ambiente.

20 La mezcla cristalina en polvo así aislada de dímeros tiene una fluidez mucho mejor que la mezcla sólida obtenida según el documento WO 02/085832; además, la mezcla cristalina no tiene impurezas derivadas alfa-hidroxicarbonilo monofuncionales (tales como la 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona), que son subproductos habituales en la síntesis (generados por la ruptura –desarilación- catalizada por ácido de los grupos fenilindano). La 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona es una sustancia migrable; por lo tanto, por muchos usos en la industria del fotocurado es altamente deseable obtener una mezcla cristalina de derivados alfa-hidroxicarbonilo de dímeros del alfa-metilestireno con el contenido menor posible de 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona.

25 Las mezclas cristalinas en polvo de derivados alfa-hidroxicarbonilo de dímeros del alfa-metilestireno obtenidos con el procedimiento de la presente invención contienen menos del 0,1% de 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona, siendo el contenido de 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona determinado como el % del área cromatográfica obtenida por el método analítico HPLC usando un detector UV 265 nm.

30 Cuando el procedimiento del documento WO 02/085832 y el procedimiento de la presente invención se utilizan en combinación, se obtiene un producto particularmente ventajoso, que tiene una pureza del 95% o más en dímeros 5 y 6, excelente fluidez y la alta reactividad que es típica de las mezclas de dímeros 5 y 6 en las que la proporción del isómero dímero 5 al isómero dímero 6 está entre 2,5 y 7.

En otra realización ventajosa la etapa de cristalización b) se prolonga hasta que el 60% o más de los dímeros 5 y 6 precipita y se lava como se describe en la etapa c), obteniendo así un rendimiento más alto de un producto que tiene una pureza de al menos un 95% en dímeros, excelente fluidez y alta reactividad, que es típico de las mezclas de dímeros 5 y 6 en forma pura.

35 En esta última realización la proporción del dímero isómero 5 al dímero isómero 6 es inferior a 2,5, pero la reactividad de la mezcla cristalina es mayor que la de las mezclas iniciales de derivados alfa-hidroxicarbonilo de oligómeros del alfa-metilestireno debido a la pureza mejorada.

40 Las mezclas cristalinas en polvo de derivados alfa-hidroxicarbonilo de dímeros del alfa-metilestireno obtenidas según el procedimiento de la presente invención se usa como fotoiniciadores en la tecnología del curado energético, en particular para el fotocurado de formulaciones que contienen compuestos insaturados o mezclas de compuestos insaturados del tipo acrílico y/o metacrílico.

Entre los usos preferidos de las mezclas cristalinas de la invención citamos su uso como fotoiniciadores en pinturas y barnices de bajo amarilleo, recubrimientos de envases alimentarios, adhesivos, artes gráficas, recubrimientos industriales, recubrimientos de fibras ópticas, composiciones de fotocurado para placas de impresión.

45 En los siguientes ejemplos la medida del contenido de los isómeros dímeros, de la proporción entre los dos isómeros dímeros 5 y 6 y de la 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona descrita en los ejemplos se llevó a cabo por HPLC (cromatografía líquida de alta eficacia). Las condiciones cromatográficas fueron: Columna nova-pack PR18-15cmx3,9mm-4  $\mu$ m y pre-columna; eluyente A= 20% metanol en agua, eluyente B= metanol; gradiente desde 100% A a 100% B en 30 min, 100% B 10 min, 100% A 20 min; proporción de flujo 0,8 ml/min, detector 265 nm.

## 50 Ejemplos

Ejemplo 1 (comparativo)

## ES 2 578 793 T3

La precipitación de la mezcla sólida se lleva a cabo con tolueno como disolvente usando una mezcla de alta viscosidad con un contenido de dímeros del 85,1% y una proporción entre los isómeros dímeros 5 y 6 de 1,93. La mezcla de alta viscosidad se obtuvo como se describe en el Ejemplo 10 de la Patente US 4,987,159.

5 Se transfirieron 14 kg de tolueno a un reactor calentado, dispuesto a una temperatura de 120°C, y 28 kg de la Mezcla 1 se añaden removiendo. Después de la disolución completa la temperatura se dispone a 120°C y se añade una pequeña porción de producto anteriormente precipitado.

La mezcla de precipitación se deja a 20°C removiendo durante 48 horas. El precipitado se filtra por succión y se lava dos veces con tolueno. La torta se seca en vacío de 266 mbar (200 mmHg) y se remueve a 25°C; después de 16 horas el contenido de tolueno residual es de menos del 0,5%.

10 La cantidad de precipitado seco, que está en la forma de un polvo irregular, conteniendo aglomerados gruesos (desde 1 a 30 mm) es de 11,8 kg (rendimiento 41,3%); el contenido de los isómeros dímeros es del 96,8% y la proporción de los isómeros dímeros 5 y 6 es 2.93.

El % (área cromatográfica) de impureza de 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona es 0,37%.

Ejemplo 2 (comparativo)

15 Se disolvieron 200 g de una mezcla de alta viscosidad con un contenido de dímeros del 90,4% y una proporción entre el isómero dímero 5 y el 6 de 2,09 removiendo en 200 g de tolueno en reflujo. Tras la completa disolución, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente (18°C) y se añadieron 2 g de producto anteriormente precipitado. La mezcla se mantuvo removiendo a la misma temperatura por 72 horas. Tras 48 horas y después de 72 horas se recogió una muestra para evaluar el rendimiento de la cristalización por filtración; la composición del sólido también se evaluó por HPLC. Los resultados se describen en la Tabla 1.

20

Tabla 1

t (horas)	rendimiento %	pureza %	impureza <sup>(1)</sup>	proporción de dímeros 5/6
48	51,6	96,81	0,17	3,07
72	67,9	96,58	0,21	2,13
(1) 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona				

Ejemplo 3

25 Se disolvieron 118 g de una mezcla de alta viscosidad con un contenido de dímeros del 87,2% y una proporción entre el isómero dímero 5 y el 6 de 1,98 removiendo en 118 g de tolueno en reflujo. Tras la completa disolución la mezcla se enfrió a temperatura ambiente (18°C) y se añadieron 2 g de producto anteriormente cristalizado. La mezcla se mantuvo removiendo a la misma temperatura por 72 horas y el agua madre se filtró por succión. El sólido se suspendió en 150 g de n-hexano y se removió a reflujo durante 1 hora, posteriormente se enfrió y el sólido se recogió por filtración. La torta se secó al vacío y se removió; tras 12 horas el contenido de disolvente residual era menor que el 0,5%. Se recogieron 77,5 g de producto blanco, en polvo de libre fluidez (65,7%), mp 99-100°C, tamaño de partícula: 20-25% >16 malla, 25-35% 16-35 malla, 5-10% 35-45 malla, 30-50% <45 malla; los datos del análisis HPLC y otros se describen en la Tabla 2.

30

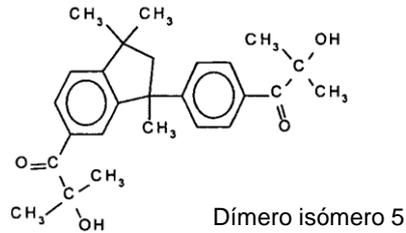
Tabla 2

muestra	pureza %	impureza <sup>(1)</sup>	proporción de dímeros 5/6
antes del lavado con n-hexano	95,22	0,39	2,16
después del lavado con n-hexano	97,34	0,09	2,37
(1) 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona			

REIVINDICACIONES

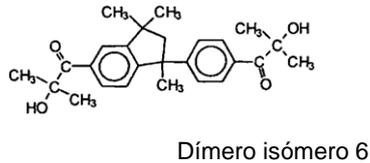
1.- Procedimiento para la preparación de mezclas cristalinas en polvo de compuestos de fórmula II

Fórmula II

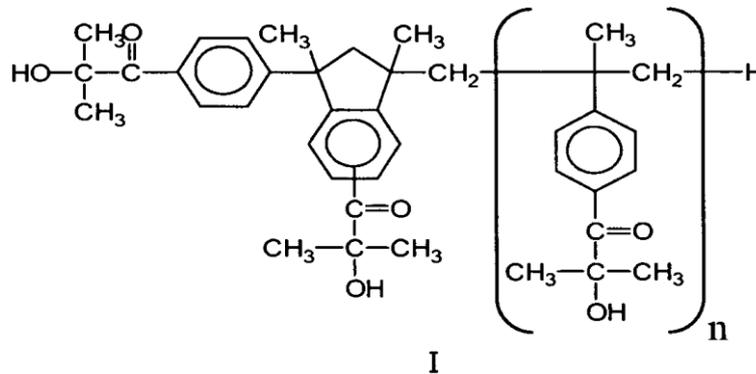


5 y fórmula III

Fórmula III



10 que comprende las siguientes etapas: a) disolver una mezcla de derivados alfa-hidroxicarbonilo de oligómeros del alfa-metilestireno de fórmula I



15 donde n es un número igual o mayor que 0, en un disolvente con una polaridad de entre 0,1 y 0,7, con una proporción disolvente/mezcla de derivados alfa-hidroxicarbonilo de oligómeros del alfa-metilestireno de fórmula I de entre 0,2 y 4; b) mantener la mezcla a una temperatura inferior a 40°C durante de 10 a 120 horas; c) recoger por filtración el precipitado sólido así obtenido y lavarlo con al menos 1 parte en peso de disolvente que tenga una polaridad de entre 0 a 0,01 seleccionado a partir de hidrocarburos alifáticos C5-C8 que tengan un punto de fusión inferior a 140°C, a una temperatura de desde 20 a 100°C, removiéndolo; d) quitar los residuos de disolvente mediante métodos convencionales

20

2.- Procedimiento para la preparación de mezclas cristalinas en polvo de compuestos de fórmula II y fórmula III según la reivindicación 1, en el que la mezcla de derivados alfa-hidroxicarbonilo de oligómeros del alfa-metilestireno de la etapa a) comprende al menos un 60% en peso de los dímeros isómeros 5 y 6.

3.- Procedimiento para la preparación de mezclas cristalinas en polvo de compuestos de fórmula II y fórmula III según la reivindicación 1, en el que el disolvente de la etapa c) es n-hexano, éter de petróleo, n-pentano, ciclopentano, isooctano, n-octano, n-heptano o una mezcla de los mismos.

5 4.- Procedimiento para la preparación de mezclas cristalinas en polvo de compuestos de fórmula II y fórmula III según la reivindicación 1 o 2; en el que el disolvente de la etapa c) es n-hexano.