

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 593**

51 Int. Cl.:

C07D 335/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2011** **E 11784619 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016** **EP 2638027**

54 Título: **Tioxantonas de baja extractabilidad**

30 Prioridad:

10.11.2010 IT VA20100082

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

06.10.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CASIRAGHI, ANGELO;
MENEGUZZO, ENZO;
NORCINI, GABRIELE;
BELLOTTI, ELENA;
FLORIDI, GIOVANNI y
LI BASSI, GIUSEPPE

74 Agente/Representante:

TORNER LASALLE, Elisabet

Observaciones :

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

ES 2 585 593 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

Tioxantonas de baja extractabilidad

Campo técnico

5 La presente invención versa sobre derivados sustituidos de tioxantona que pueden ser usados como fotoiniciadores y sensibilizadores, sobre composiciones fotopolimerizables que comprenden dichos derivados y sobre un procedimiento para recubrir un sustrato aplicando dichas composiciones.

Descripción de la invención

10 Los sistemas fotopolimerizables contienen fotoiniciadores que poseen en la molécula un grupo funcional que, mediante la exposición a la radiación de luz de una longitud de onda apropiada, genera radicales capaces de iniciar la polimerización.

15 Es bien sabido que los fotoiniciadores deben satisfacer requisitos estrictos de baja toxicidad, baja volatilidad, baja extractabilidad (baja migración) y bajo olor, y deben ser muy compatibles con el sistema fotopolimerizable. Estas propiedades son esenciales en el sector de envases de alimentos, en particular para las tintas usadas para la impresión de los envases. La contaminación procedente del fotoiniciador puede modificar las características organolépticas del alimento y está prohibida por las regulaciones legislativas actuales.

Además, en los sistemas fotopolimerizables, es esencial reducir la migración de compuestos que causan efectos no deseados, tales como la pérdida de adherencia al sustrato.

20 Es sabido que la tioxantona isopropílica (ITX) y sus derivados son fotoiniciadores y sensibilizadores muy buenos para los sistemas pigmentados; sin embargo, la ITX no es adecuada para el envase de alimentos, dado que tiene la tendencia a migrar desde el recubrimiento fotopolimerizado, en particular de las tintas de impresión al producto de alimentos envasados como consecuencia del contacto indirecto.

25 Generalmente, las modificaciones estructurales encaminadas a evitar la migración de los derivados de tioxantona se basan en la introducción de grupos copolimerizables insaturados, según se describe, por ejemplo, en el documento US 4.348.530, o en la síntesis de derivados oligoméricos de tioxantona, tales como OMNIPOL TX® (resinas IGM) o los productos descritos en el documento CN 1660837.

Desgraciadamente, la reactividad química de estos derivados de tioxantona resulta ser siempre inferior a la de la ITX. En particular, los derivados oligoméricos son decididamente menos reactivos que la ITX.

30 Es sabido por la bibliografía (Journal of Photochemistry, 35 (1986), 353-366) que algunos derivados de tioxantona de elevado peso molecular, oportunamente sustituidos, pueden tener una reactividad comparable a la reactividad de la ITX. En particular, la presencia de un grupo atractor de electrones en las posiciones 1 o 3 de la tioxantona produce un desplazamiento batocrómico en la absorción de luz que causa un incremento de reactividad. Tal incremento de reactividad compensa el incremento de peso molecular que, usando la misma cantidad en peso de fotoiniciadores, reduciría el rendimiento aplicativo de la composición fotopolimerizable.

35 El documento US 4.505.794 describe la preparación de varios ésteres y amidas de tioxantona sustituidos en las posiciones 1 y 3 para mejorar su solubilidad en las formulaciones en comparación con la ITX. En particular, el éster metílico y la amida N-isopropílica de la tioxantona en la posición 1 están indicados como productos de gran actividad, mientras que en la posición 3 solo se describen como sustituyentes los ésteres etílico y n-butílico, pero ninguna amida.

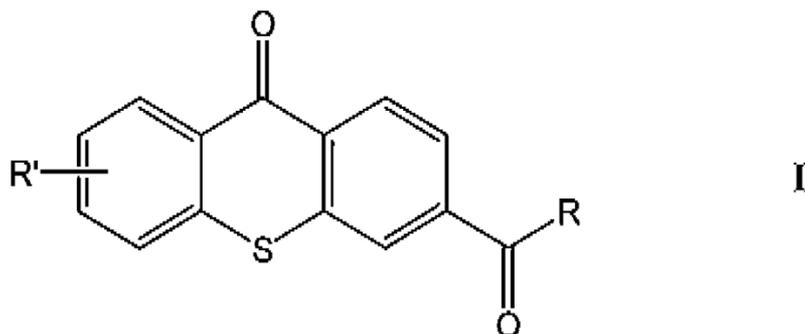
40 Ahora los inventores han observado que la introducción de un éster o una amida en las posiciones 1 o 3 no es equivalente desde el punto de vista de su reactividad y que, en particular, los derivados sustituidos en la posición 3 son sensiblemente más activos. Además, sorprendentemente, el rendimiento general (es decir, la reactividad, la solubilidad y la compatibilidad con los sistemas fotopolimerizables y la baja extractabilidad) de los ésteres, los tioésteres y las amidas en 3 de la tioxantona depende muchísimo de la longitud de la cadena alquílica unida al oxígeno o el nitrógeno. Cuando son seleccionadas de manera apropiada, estas cadenas reducen o eliminan la extractabilidad de los derivados de tioxantona en las formulaciones, manteniendo así una compatibilidad y una reactividad superiores.

El objeto de la presente invención son, por lo tanto, ésteres y amidas específicos de la tioxantona, que porten cadenas alquílicas de longitud apropiada y que puedan ser usados como fotoiniciadores o sensibilizadores en sistemas fotopolimerizables, en particular para la preparación de recubrimientos compatibles con el uso alimentario.

50 Con sensibilizador se quiere decir un compuesto que, a través de un proceso de transferencia de energía, activa el fotoiniciador a una longitud de onda en la que el fotoiniciador por sí solo no sería reactivo.

Descripción de la invención

Es un objeto de la presente invención una composición fotopolimerizable que comprende del 70 al 99,9% en peso, preferentemente del 70 al 98,9% en peso, de al menos un compuesto fotopolimerizable y del 0,1 al 20% en peso, preferentemente del 0,2 al 7% en peso, de al menos un derivado de tioxantona de fórmula I



en la que

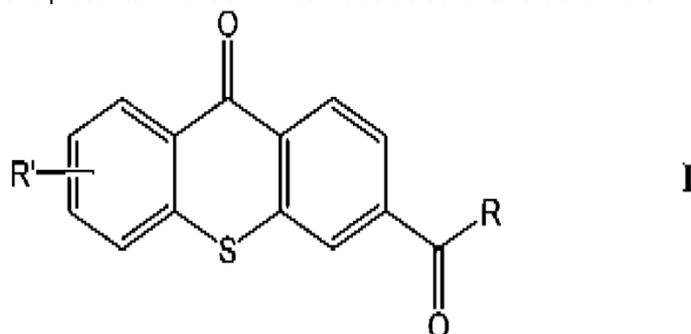
5 R es OR₁, SR₁ o NR₂R₃;

R' es hidrógeno o una cadena alquílica lineal o ramificada C₁-C₄;

10 R₁ es una cadena alquílica lineal o ramificada C₈-C₁₆;

R₂ y R₃ pueden ser iguales o diferentes y son una cadena lineal o ramificada C₄-C₈.

Es un objeto adicional de la presente invención un derivado de tioxantona de fórmula I



15 en la que R es OR₁ y R₁ es una cadena alquílica lineal C₁₂, y R' es hidrógeno o R' está en la posición 7 y es metilo; o R es NR₂R₃ y R₂ y R₃ son isobutilo, y R' está en la posición 7 y es metilo.

Otro objeto de la invención es el uso de las composiciones fotopolimerizables anteriormente descritas en la preparación de un envase par alimentos, en particular como tintas pigmentadas fotorreticulables.

Una realización adicional de la presente invención es un procedimiento para recubrir un sustrato que comprende las siguientes etapas:

20 I. aplicar sobre dicho sustrato la anterior composición fotopolimerizable según la invención en una cantidad tal que se obtenga, tras la polimerización, un recubrimiento con un grosor comprendido entre 0,2 y 100 micrómetros;

II. fotopolimerizar la composición con una fuente de luz que tenga bandas de emisión en la región UV-visible.

25 Por último, es un objeto de la invención el uso de los sustratos recubiertos según el procedimiento anteriormente descrito en la preparación de un envase para alimentos.

Descripción detallada de la invención

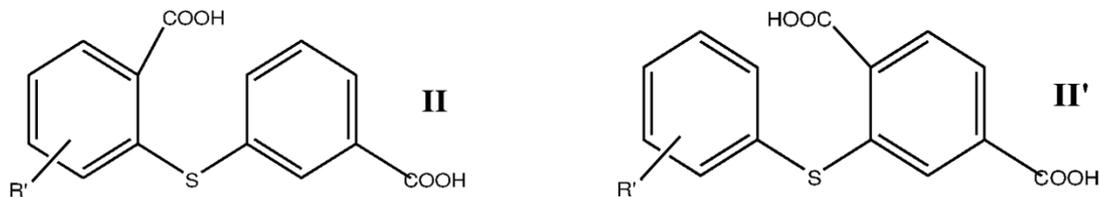
Para la preparación de la composición fotopolimerizable se prefieren los derivados de tioxantona de fórmula I en los que R es OR₁ o NR₂R₃.

Preferentemente R' es hidrógeno o R' está en la posición 7 y es metilo.

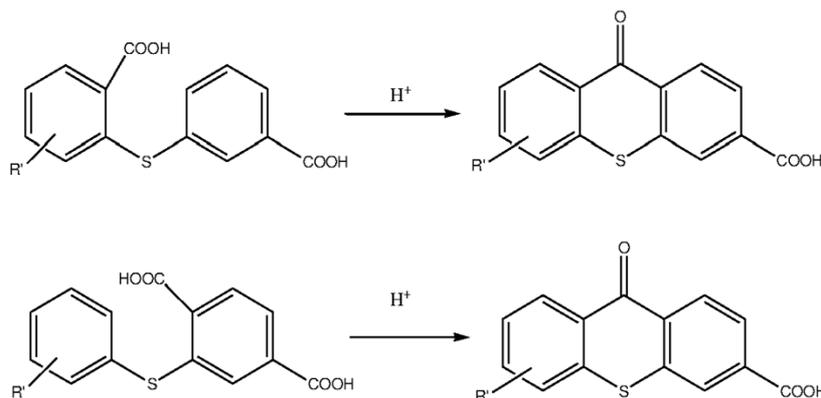
30 Se prefieren en particular los derivados en los que R₁ es una cadena lineal C₁₂ y R₂ y R₃ son ambos un grupo isobutilo.

Los derivados de tioxantona de fórmula I según la invención pueden ser preparados según procedimientos convencionales conocidos para los expertos en la técnica.

Pueden ser preparados, en particular, ciclizando compuestos de fórmula II o II'



en las que R' tiene el mismo significado de la fórmula I, según el esquema:

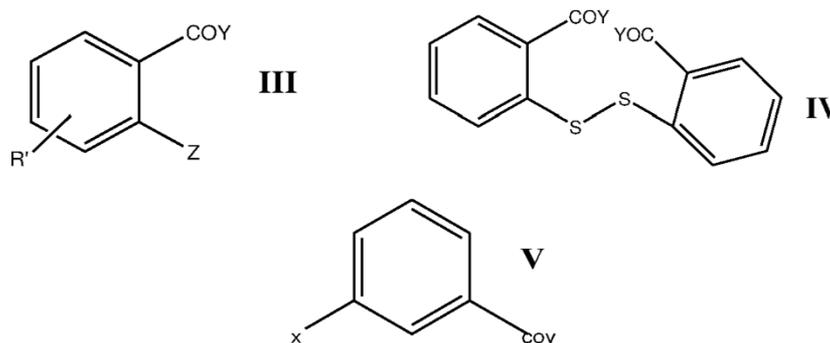


ec. I

- 5 La ciclización de compuestos puede ser obtenida en presencia de ácidos próticos o de ácidos de Lewis a temperaturas comprendidas entre -50°C y 150°C, y preferentemente entre -10°C y 50°C, durante un periodo de tiempo adecuado para completar la reacción, que está normalmente comprendido entre 15 min y 2 horas.

- 10 Ejemplos de ácidos próticos adecuados son el ácido sulfúrico concentrado, el ácido clorosulfónico, el ácido metanosulfónico y el ácido polifosfórico. Ejemplos de ácidos de Lewis' son el tridoruro de aluminio, el tribromuro de aluminio, el trifluoruro de boro, el cloruro de cinc y el tricloruro de hierro.

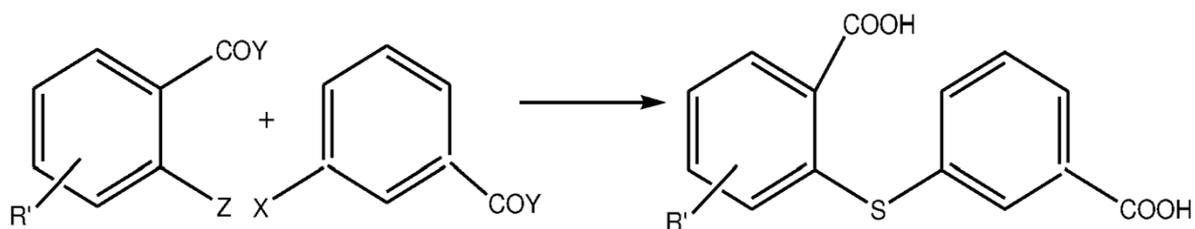
Los compuestos de fórmula II pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto de fórmula III o IV, o uno de sus derivados, con un compuesto de fórmula V



- 15 En los compuestos III y IV R tiene el mismo significado de la fórmula I, Y puede ser OMe, OEt, Cl, Br u OY, pudiendo Y' ser hidrógeno, un metal alcalino o alcalinotérreo, y pudiendo Z ser un grupo tiol, una de sus sales con un metal alcalino o alcalinotérreo, o uno de sus derivados clorados.

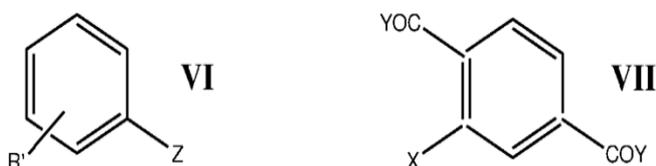
En el compuesto de fórmula V el grupo X es un buen grupo saliente, por ejemplo un átomo de Cl, Br, e Y adopta el mismo significado que se ha descrito anteriormente.

- 20 La reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 0 y 300°C, pero preferentemente entre 50 y 200°C, en presencia de un disolvente orgánico, preferentemente disolventes apróticos tales como el dimetil sulfóxido, la N,N-dimetil formamida, la N,N dimetil acetamida, la N-metil pirrolidona, y en presencia de polvo de cobre y carbonato potásico anhidro, según se describe en el documento US 3.904.647, según el esquema de reacción:

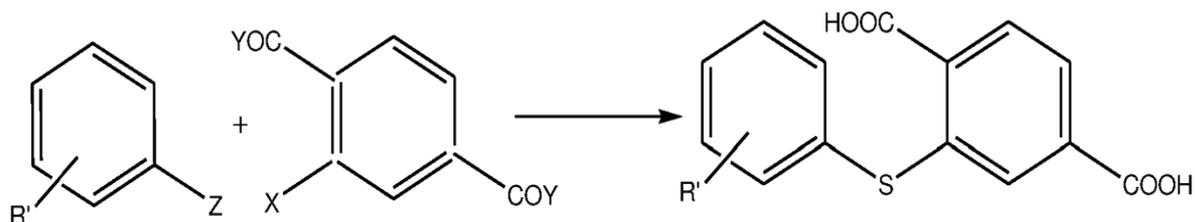


Ejemplos del compuesto III que pueden usarse son el ácido tiosalicílico y sus derivados, mientras que ejemplos del compuesto IV son el ácido ditiosalicílico y sus derivados.

Los compuestos de fórmula II pueden obtenerse, según se describe en el documento US 4.505.794, haciendo reaccionar un compuesto de fórmula VI, o uno de sus derivados, con un compuesto de fórmula VII,



5 en las que R', X, Y y Z tienen el significado que se ha descrito anteriormente, según el esquema:



Puede obtenerse la formación del tioéter difenílico haciendo reaccionar una sal de un grupo tiol con un metal alcalinotérreo con un nitrobenzoceno sustituido en un disolvente orgánico polar de punto de ebullición elevado, tal como los indicados anteriormente, o una mezcla de los mismos. Preferentemente, la mezcla se mantiene a una temperatura comprendida entre 50°C y 150°C durante un periodo de tiempo suficiente para completar la reacción, habitualmente entre 2 y 7 horas.

La preparación del éster o del tioéster de fórmula I puede llevarse a cabo haciendo reaccionar el ácido carboxílico obtenido en la Ec. I o uno de sus derivados, como, por ejemplo, su cloruro acílico, con un alcohol o un tiol, opcionalmente en un disolvente orgánico tal como tolueno o cloruro de metileno, pero la reacción se lleva a cabo, preferentemente, usando un exceso del alcohol o el tiol a la temperatura de reflujo de la masa de reacción. El uso de ácido carboxílico requiere la presencia de un deshidratante, tal como HCl gaseoso o ácido sulfúrico concentrado, mientras que el uso de un cloruro acílico requiere la presencia de una base orgánica, tal como trietilamina o piridina.

Las amidas secundarias de fórmula I se obtienen haciendo reaccionar los ácidos carboxílicos obtenidos en la Ec. I o uno de sus derivados con la correspondiente amina secundaria en un disolvente inerte adecuado, como cloruro de metileno, tolueno, dioxano, opcionalmente en presencia de un exceso de la amina a una temperatura comprendida entre 20 y 100°C.

La conversión del ácido obtenido en la Ec. I en uno de sus derivados, en particular en un cloruro acílico, puede obtenerse usando agentes de cloración tal como el cloruro de tionilo, el cloruro de oxalilo, el pentacloruro de fósforo, opcionalmente en presencia de un disolvente inerte, empleando un exceso del agente de cloración.

Las composiciones fotopolimerizables de la invención también pueden incluir convenientemente un co iniciador, que es una molécula que actúa como donador de hidrógeno que aumenta la velocidad de polimerización. Los co iniciadores son conocidos en la técnica y normalmente son alcoholes, tioles, aminas o éteres que tienen un hidrógeno disponible, unido a un carbono adyacente al heteroátomo. Tales co iniciadores están generalmente presentes en una cantidad comprendida entre el 0,2 y el 15% en peso, preferentemente del 0,2 al 8% en peso. Co iniciadores adecuados incluyen, sin limitación, aminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas, arilalifáticas, heterocíclicas, oligoméricas o poliméricas. Pueden ser aminas primarias, secundarias o terciarias; por ejemplo butilamina, dibutilamina, tributilamina, ciclohexilamina, bencildimetil amina, diciohexilamina, trietilamina, fenil dietanol amina, piperidina, piperazina, morfolina, piridina, quinolina, ésteres de ácido dimetilamino benzoico, cetona de Michler (4,4'-bis-dimetil aminobenzofenona). Para envases alimentarios, es aconsejable usar co iniciadores no extractables, por ejemplo Esacure A198 (bis-N,N-[4-dimetilaminobenzilo] oxietilen-1-il]-metilamina) de Lambertí

S.p.A., IT. La composición fotopolimerizable de la invención también puede incluir convenientemente otros fotoiniciadores. Ejemplos de fotoiniciadores que pueden ser usados en combinación con los derivados de tioxantona de fórmula I son las benzofenonas, las cetosulfonas, las α -aminocetonas, la benzoína y los éteres de benzoína, los bencilcetales y las α -hidroxicetonas.

5 Los fotoiniciadores preferentes, adecuados para los envases alimentarios, pertenecen a las clases de las α -hidroxicetonas, las cetosulfonas y los fotoiniciadores bifuncionales, por ejemplo Esacure 1001 y Esacure ONE (comercializados por Lamberti S.p.A., IT). Pueden añadirse fotoiniciadores adicionales a la composición fotopolimerizable de la invención en una cantidad comprendida entre el 0,5 y el 10% en peso, preferentemente entre el 1 y el 5% en peso.

10 En una realización particularmente preferente de la invención se usan derivados de tioxantona de fórmula I como sensibilizadores de fotoiniciadores sensibilizables en composiciones fotopolimerizables.

En este caso, la composición fotopolimerizable comprende del 70 al 98,9% en peso de al menos un compuesto fotopolimerizable, del 0,1 al 5% en peso de al menos un derivado de tioxantona de fórmula I, del 1 al 10% en peso de al menos un fotoiniciador sensibilizable, por ejemplo una cetosulfona o una α -aminocetona y, posiblemente, un coiniador

15 El fotoiniciador sensibilizable preferente es la 1-[4-[(4-benzoil-fenil)-tio]-fenil],2-metil,2-[(4-metil-fenil)-sulfonyl]-propan-1-ona (Esacure 1001).

Generalmente, en las anteriores composiciones particularmente preferentes, el coiniador está presente en una cantidad comprendida entre el 0,2 y el 15% en peso, preferentemente del 0,2 al 8% en peso.

20 Con compuestos fotopolimerizables se quiere decir un monómero, un oligómero, un prepolímero, compuestos normalmente insaturados etilénicamente o mezclas de los mismos, capaces de experimentar una polimerización por radicales. También pueden usarse combinaciones de monómeros, oligómeros y prepolímeros con diferentes grados de funcionalidad.

25 Los monómeros y los oligómeros de la composición fotopolimerizable de la presente invención pueden escogerse entre éteres de vinilo; N-vinil pirrolidona; éteres alílicos mono y polifuncionales, tales como éter dialílico de trimetilolpropano; estirenos y alfa-metil estirenos; ésteres de ácido (met)acrílico con alcohol alifático, glicoles, compuestos polihidroxilados tales como el pentaeritritol o el trimetilolpropano; éster de alcohol vinílico con ácidos acrílicos o alifáticos, derivados de los ácidos fumárico y maleico.

30 Oligómeros o prepolímeros adecuados para la presente invención comprenden, por ejemplo, poliésteres, poliacrilatos, poliuretanos, resinas epoxídicas, poliéteres con funcionalidades acrílica, maleica o fumárica.

Además de los compuestos anteriormente mencionados, se pueden añadir otros componentes normalmente usados en la especialidad y conocidos a los expertos en la técnica a la composición fotopolimerizable de la invención. Por ejemplo, termoestabilizadores, estabilizadores fotooxidativos, antioxidantes, materiales de carga, dispersantes, pigmentos, sustancias colorantes y/u opacificantes y otros aditivos de uso general. Otros componentes de la

35 composición fotopolimerizable de la invención pueden ser polímeros no fotopolimerizables presentes como sustancias químicamente inertes, como por ejemplo nitrocelulosa, ésteres poliacrílicos, poliolefinas, etc. Componentes preferentes son aquellos con características de reactividad y toxicidad adecuadas para los envases de alimentos.

40 Los derivados de la tioxantona de fórmula I funcionan tanto en composiciones fotopolimerizables transparentes como en composiciones no transparentes o pigmentadas, y también son útiles, por ejemplo, para la preparación de tintas fotorreticulables.

Los derivados de la tioxantona de fórmula I en los que R es OR, y R₁ es una cadena alquílica lineal C₁₂, o R es NR₂R₃ y R₂ y R₃ son isobutilo, y R' es hidrógeno o R' está en la posición 7 y es metilo son particularmente adecuados para la preparación de tintas fotorreticulables pigmentadas, especialmente para envases de alimentos.

45 Las composiciones reivindicadas en la presente invención son útiles en el tratamiento de superficies de metal, de madera, de papel y de plástico.

Ejemplos de una fuente lumínica adecuada para la fotopolimerización de las composiciones de la invención son lámparas de mercurio o superactínicas; lámparas de metal-halógeno, es decir, de yoduro de hierro, o excímeros; LED con bandas de emisión en la región UV-visible y, en particular, entre 180 y 450 nm o emisión láser con una longitud de onda adecuada (por ejemplo 405 nm) y con buena potencia. Entre las fuentes de luz adecuadas también

50 pueden incluirse la luz solar y otras fuentes que emiten radiación electromagnética con una longitud de onda de 180 nm a la zona IR.

La composición fotopolimerizable de la presente invención es, en general, particularmente adecuada para la preparación de recubrimientos compatibles con el contacto alimentario y, en particular, para la preparación de tintas fotopolimerizables usadas en los envases de alimentos.

5 En los siguientes párrafos se documentan ejemplos de preparación de derivados de tioxantona de fórmula I y de composiciones fotopolimerizables según la invención, únicamente con fin ilustrativo y no limitativo.

Ejemplos

Preparación de ácido 7-metil-9-oxo-9H-tioxanteno-3-carboxílico

10 Se añaden 10 g (80,65 mmoles) de 4-metilbencenotiol a un matraz de tres bocas equipado con un termómetro y un condensador y se disuelven en 50 cc de dimetil formamida. Se añaden 3,39 g (84,75 mmoles) de hidróxido sódico finamente molido y se deja que la solución repose a temperatura ambiente con agitación constante durante media hora. A continuación, se añaden 18,89 g (79,04 mmoles) de dimetil 2-nitrobenceno-1,4-dicarboxilato manteniendo la temperatura a 75°C durante 1,5 horas. Una vez termina la reacción, se enfría la mezcla y se añaden 100 ml de agua. El precipitado formado es filtrado y agitado durante 1 hora a reflujo con una solución de 9,33 g (16,67 mmoles) de hidróxido potásico en 120 ml de metanol.

15 La mezcla es enfriada y, para su decoloración, vertida en agua que contiene carbón activado; después de una hora de agitación, la mezcla es filtrada en celita. El disolvente orgánico es destilado en un evaporador rotativo y el residuo es lavado con cloruro de metileno (dos veces). A continuación, la fase acuosa es acidulada con ácido dorrídrico al 37%. El precipitado obtenido es filtrado en un embudo Buchner, lavado con agua y secado en un homo de vacío para una producción final de 21,72 g (rendimiento: 95%) de ácido 2-(p-toliló)benzeno-1,4-dicarboxílico como un sólido blanco.

20 El ácido 2-(p-toliló)benzeno-1,4-dicarboxílico es transferido lentamente a un matraz que contiene 100 ml de ácido clorosulfónico. Se mantiene la temperatura entre 5 y 10°C con un baño helado. Al final de la adición, se deja que la solución repose para su maduración y, después de 1 hora, se la vierte en agua y hielo. El precipitado es filtrado, lavado con agua y secado en un homo de vacío, obteniendo 19,69 g (rendimiento: 96,7%) de ácido 7-metil-9-oxo-tioxanteno-3-carboxílico como un sólido amarillo.

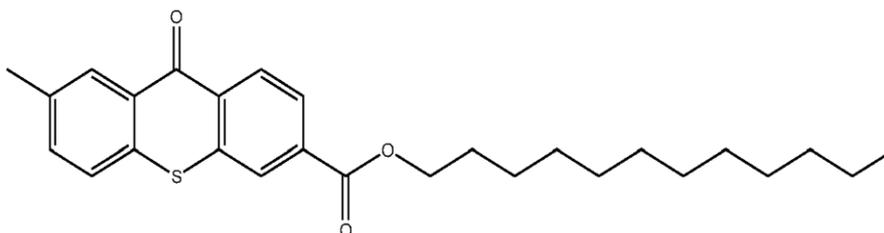
Punto de fusión >250°C

Preparación de cloruro de 7-metil-9-oxo-tioxanteno-3-carbonilo

30 Se suspenden 8 g de ácido 7-metil-9-oxo-tioxanteno-3-carboxílico en 100 ml de tolueno que contienen 7 gotas de DMF y 7,2 g de cloruro de tionilo. Se mantiene la temperatura a 75-80°C y la solución se agita durante aproximadamente 1 hora. La reacción se completa añadiendo 2 g adicionales de SOCl₂ y agitando otra media hora.

El disolvente es destilado en un evaporador rotativo y el residuo es disuelto en CH₂Cl₂, obteniendo una solución amarilla, usada como tal en las siguientes reacciones.

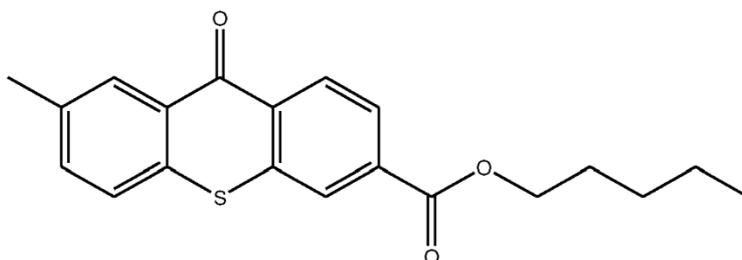
Ejemplo 1. Síntesis de dodecil-7-metil-9-oxo-9H-tioxanteno-3-carboxilato



35 Se añaden 1,5 g (8,06 mmoles) de dodecan-1-ol y 1,0 g (9,90 mmoles) de trietilamina a una solución de CH₂Cl₂ que contiene 2,26 g (7,41 mmoles) de cloruro de 7-metil 9-oxo-tioxanteno-3-carbonilo. Después de aproximadamente 1 hora a temperatura ambiente con agitación, se vierte la mezcla en agua, se separa la fase orgánica y se la vuelve a lavar con agua. A continuación, la fase orgánica es separada, deshidratada y, tras su purificación en una columna rápida (SiO₂ - eluyente: CH₂Cl₂:AcOEt 8:2), se seca, obteniendo 1,62 g (49,8%) de un sólido amarillo con las siguientes propiedades espectrales:

40 ¹H-RMN (CDCl₃): δ (ppm): 8,65 (d, 1H); 8,4 (s, 1H); 8,2 (s, 1H); 8,0 (d, 1H); 7,45 (m, 2H); 4,35 (t, 2H); 2,45 (s, 3H); 1,8 (m, 2H); 1,5-1,15 (bm, 18H); 0,85 (t, 3H).

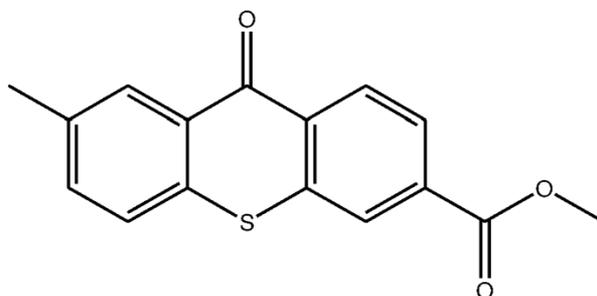
Ejemplo 2 (comparativo). Síntesis de 7-metil-9-oxo-9H-tioxanteno-3-carboxilato de pentilo



5 Se añaden 1,0 g (11,36 mmoles) de pentan-1-ol (que contienen también pentan-2-ol) y 1,0 g (9,90 mmoles) de cloruro de trietilamina a la solución de CH_2Cl_2 que contiene 2,26 g (7,41 mmoles) de cloruro de 7-metil-9-oxo-tioxanteno-3-carbonilo. Después de aproximadamente 1 hora a temperatura ambiente con agitación, se vierte la mezcla en agua, la fase orgánica es separada y se la vuelve a lavar con agua. A continuación, la fase orgánica es separada, deshidratada y, tras su purificación en una columna rápida (SiO_2 - eluyente: CH_2Cl_2 :AcOEt 8:2), es secada, obteniendo 1,74 g (71,6%) de un sólido amarillo con las siguientes propiedades espectrales :

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3): δ (ppm): 8,65 (d, 1H); 8,4 (s, 1H); 8,2 (s, 1H); 8,0 (d, 1H); 7,45 (m, 2H); 4,35 (t, 2H); 2,45 (s, 3H); 1,8 (t, 2H); 1,4 (m, 4H); 0,95 (t, 3H).

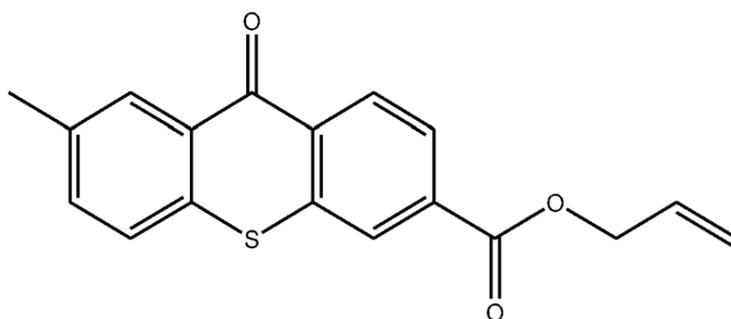
Ejemplo 3 (comparativo). Síntesis de 7-metil-9-oxo-9H-tioxanteno-3-carboxilato de metilo



10 Se añaden 1,0 g (31,3 mmoles) de metanol y 1,0 g (9,90 mmoles) de trietilamina a la solución de CH_2Cl_2 que contiene 2,26 g (7,41 mmoles) de cloruro de 7-metil 9-oxo-tioxanteno-3-carbonilo. Después de aproximadamente 1 hora a temperatura ambiente con agitación, la mezcla es vertida en agua, la fase orgánica es separada y se la vuelve a lavar con agua. A continuación, la fase orgánica es separada, deshidratada y, tras su purificación en una columna rápida (SiO_2 - eluyente : CH_2Cl_2 :AcOEt 8:2), es secada, obteniendo 1,22 g (58%) de un sólido amarillo con las siguientes propiedades espectrales:

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3): δ (ppm): 8,65 (d, 1H2H); 8,4 (s, 1H); 8,25 (s, 1H); 8,0 (s, 1H); 7,45 (m, 2H); 4,0 (s, 3H); 2,5 (s, 3H).

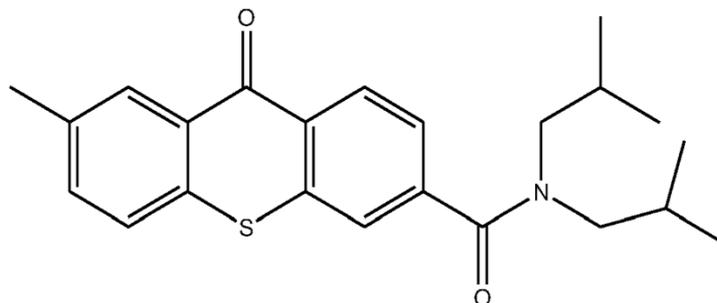
Ejemplo 4 (comparativo). Síntesis de 7-metil-9-oxo-9H-tioxanteno-3-carboxilato de alilo



20 Se añaden 1,13 g (19,4 mmoles) de prop-2-en-1-ol y 2,06 g (20,4 mmoles) de trietilamina a la solución de CH_2Cl_2 que contiene 5,34 g (18,5 mmoles) de cloruro de 7-metil-9-oxo-tioxanteno-3-carbonilo. Después de aproximadamente 1 hora a temperatura ambiente con agitación, la mezcla es vertida en agua, la fase orgánica es separada y se la vuelve a lavar con agua. A continuación, la fase orgánica es separada, deshidratada y secada, tras su purificación en una columna rápida (SiO_2 - eluyente: CH_2Cl_2). Se obtienen 3,02 g (52,6%) de un sólido amarillo con las siguientes propiedades espectrales:

25 $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3): δ (ppm): 8,65 (d, 1H); 8,35 (s, 1H); 8,2 (s, 1H); 8,0 (d, 1H); 7,45 (m, 2H); 6,05 (m, 1H); 5,5-5,3 (dd, 2H); 4,85 (d, 2H); 2,45 (s, 3H).

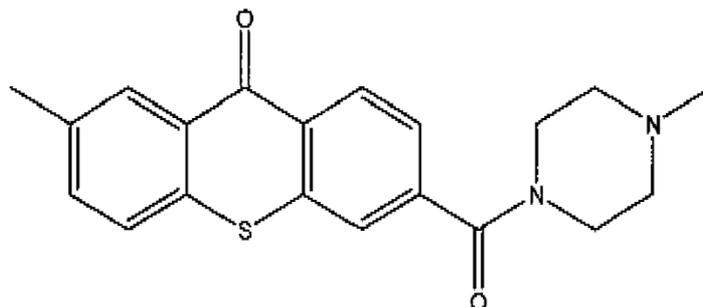
Ejemplo 5. Síntesis de N,N-disobutil 7-metil-9-oxo-9H-tioxanteno-3-carboxamida



5 Se vierte gota a gota una solución de 5,0 g (38,8 mmoles) de diisobutil amina y 5,0 g (49,5 mmoles) de trietilamina en 40 cc de CH_2Cl_2 en la solución de CH_2Cl_2 que contiene 7,47 g (25,9 mmoles) de cloruro de 7-metil 9-oxo-tioxanteno- 3-carbonilo. Después de aproximadamente 1 hora a temperatura ambiente con agitación, la mezcla es vertida en agua, la fase orgánica es separada y se la vuelve a lavar con agua. A continuación, la fase orgánica es separada, deshidratada y secada tras su purificación en una columna rápida (SiO_2 - eluyente: CH_2Cl_2 :AcOEt 9:1). Se obtienen 5,4 g (54,7%) de un sólido amarillo con las siguientes propiedades espectrales:

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3): δ (ppm): 8,65 (d, 1H); 8,4 (s, 1H); 7,5 (s, 1H); 7,45 (d, 2H); 7,35 (d, 1H); 3,35 (d, 2H); 3,05 (d, 2H); 2,45 (s, 3H); 2,15 (m, 1H); 1,85 (m, 1H); 1,0 (d, 3H); 0,75 (d, 3H).

10 Ejemplo 6. Síntesis de la 7-metil-9-oxo-9H-tioxanteno-3-carboxamida de 4-metil-piperazino (comparativo)



15 Se vierte gota a gota una solución de 3,0 g (31 mmoles) de 4-metil piperazina y 3,1 g (31 mmoles) de trietilamina en 40 cc de CH_2Cl_2 en la solución de CH_2Cl_2 que contiene 7,47 g (25,9 mmoles) de cloruro de 7-metil-9-oxo-tioxanteno-3-carbonilo. Después de aproximadamente 1 hora a temperatura ambiente con agitación, la mezcla es vertida en agua, la fase orgánica es separada y se la vuelve a lavar con agua. A continuación, la fase orgánica es separada, deshidratada y secada tras su purificación en una columna rápida (SiO_2 - eluyente: CH_2Cl_2 :AcOEt 9:1), obteniendo 4,63 g (50,8%) de un sólido amarillo, con las siguientes propiedades espectrales:

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3): δ (ppm): 8,65 (d, 1H); 8,4 (s, 1H); 7,6 (s, 1H); 7,5-7,4 (m, 3H); 3,85 (bs, 2H); 3,45 (bs, 2H); 2,55 (bs, 2H); 2,45 (s, 3H); 2,4 (bs, 2H); 2,3 (s, 3H).

Preparación de ácido 7-metil-9-oxo-9H-tioxanteno-1-carboxílico

20 Se disuelven 28,0g (0,23 moles) de 4-metilbencenotiol en 180 cc de dimetil formamida. Se añaden 14,8 g (0,26 moles) de hidróxido potásico finamente molido y la solución es agitada a temperatura ambiente durante media hora.

25 A continuación, se añaden 48,8 g (0,20 moles) de dimetil-3-nitroftalato a 75°C . Después de 3 horas, la reacción finaliza. Tras enfriar, se añaden 400 ml de agua. La fase orgánica es extraída con éter dietílico, secada, y el disolvente se destila en un evaporador rotativo, luego es purificada mediante cromatografía rápida (SiO_2 - eluyente: tolueno:AcOEt 8:2), obteniendo 1,66 g de un aceite amarillo. Se disolvieron 1,60 g del aceite amarillo en 120 ml de metanol en presencia de 5 g (75,8 mmoles) de hidróxido potásico y se agitaron a reflujo durante 1 hora.

Se enfría la mezcla y se la vierte en ácido clorhídrico diluido; la fase orgánica es extraída con éter dietílico. El disolvente orgánico se elimina por destilación, obteniendo 1,32 g (4,88 mmoles) (90,4%) de ácido 3-(p-tolilíto)benceno-1,2-dicarboxílico como un sólido blanco.

30 El ácido 3-(p-tolilíto)benceno-1,2-dicarboxílico es añadido lentamente a 18 g de ácido clorosulfónico, enfriando a entre 5 y 10°C con un baño helado. Después de 1 hora la mezcla es vertida en agua helada. El precipitado es

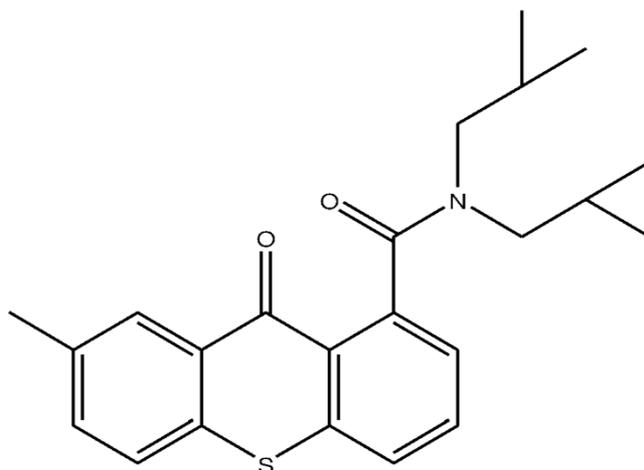
filtrado, lavado con agua y secado, obteniendo 1,20 g (87,7%) de ácido 7-metil-9-oxo-9H-tioxanteno-1-carboxílico como un sólido amarillo.

$^1\text{H-RMN}$ (DMSO): δ (ppm): 8,4 (d, 1H); 7,85 (d, 1H); 7,35 (t, 1H); 7,15 (s, 1H); 7,5-7,4 (m, 2H); 2,45 (s, 3H).

Preparación de cloruro de 7-metil-9-oxo-9H-tioxanteno-1-carbonilo

- 5 Se suspenden 0,21 g (0,78 mmoles) de ácido 7-metil-9-oxo-9H-tioxanteno-1-carboxílico en 30 ml de tolueno que contienen 2 gotas de DMF y 0,35 g de cloruro de tionilo. Después de agitar durante 1 hora a 80°C, la masa es enfriada a temperatura ambiente, obteniendo una solución amarilla de cloruro de 7-metil-9-oxo-9H-tioxanteno-1-carbonilo.

Ejemplo 7. Síntesis de N,N-diisobutil-7-metil-9-oxo-9H-tioxanteno-1-carboxamida (comparativo)

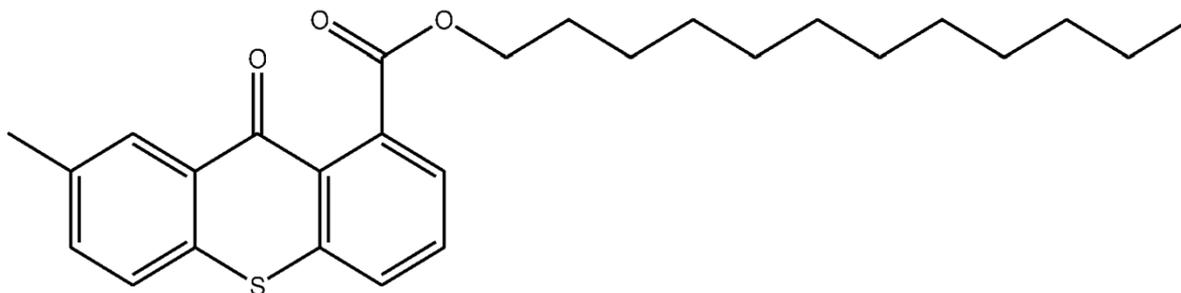


- 10 Se echa 1,0 g (7,75 mmoles) de diisobutil amina en una solución de tolueno de cloruro de 7-metil-9-oxo-9H-tioxanteno-1-carbonilo (0,22g, 0,78 mmoles).

Después de 2 horas a temperatura ambiente con agitación, la mezcla es vertida en agua, la fase orgánica es separada y lavada con agua. Se obtiene un aceite en bruto después de la evaporación del disolvente. Se aíslan 11,5 mg de un sólido amarillo mediante cromatografía rápida del aceite en bruto (SiO_2 - eluyente: CH_2Cl_2 :MeOH 96:4).

- 15 $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3): δ (ppm): 8,40 (d, 1H); 7,55 (d, 2H); 7,35 (s, 1H); 7,25 (m, 3H); 3,5 (d, 2H); 3,0 (m, 2H); 2,5 (s, 3H); 2,45-2,3 (m, 1H); 2,0-1,75 (m, 1H); 1,1 (m, 6H); 0,75 (m, 6H).

Ejemplo 8. Síntesis de 7-metil-9-oxo-9H-tioxanteno-1-carboxilato de dodecilo (comparativo)



- 20 Se añaden 0,43 g (2,31 mmoles) de alcohol 1-dodecílico a una solución de tolueno que contiene 0,22 g (0,76 mmoles) de cloruro de 7-metil-9-oxo-9H-tioxanteno-1-carbonilo. Después de agitar 1 hora a temperatura ambiente, la mezcla es vertida en agua, la fase orgánica es separada y lavada con agua. Después de la evaporación del disolvente, el aceite es purificado mediante cromatografía rápida (SiO_2 - eluyente : éter de petróleo: AcOEt 8:2), obteniendo 50 mg de un sólido amarillo.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3): δ (ppm): 8,40 (d, 1H); 7,6 (d, 2H); 7,40 -7,30 (m, 2H); 4,45 (t, 2H); 2,45 (s, 3H); 1,8-1,7 (m, 2H); 1,5-1,15 (bm, 18H); 0,85 (t, 3H).

- 25 Ensayos de aplicación

Evaluación de la formulabilidad a través de la solubilidad en cloruro de metileno

Se pesan 10 g de los derivados de tioxantona objeto de investigación y se los suspende en la misma cantidad de disolvente; la mezcla es mantenida con agitación a temperatura ambiente.

Después de 2 min se evalúa la claridad de la solución: si la muestra no está disuelta, se añaden partes alícuotas adicionales, manteniendo la mezcla con agitación durante dos min después de cada adición hasta una solubilización completa. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

5

Tabla 1

Compuesto	Solubilidad
ITX*	50%
Ej. 4*	5%
Ej. 3*	insoluble
Ej. 2*	33%
Ej. 1	33%
Ej. 5	50%
Ej. 6*	5%
* Comparativo	

Los derivados de la tioxantona de la invención resultan ser suficientemente solubles para su aplicación como fotoiniciadores.

10

Evaluación de los derivados de tioxantona en composiciones pigmentadas fotopolimerizables mediante espectroscopio FT-IR.

Se preparan composiciones pigmentadas fotopolimerizables mezclando un 3% en peso tanto de los fotoiniciadores de fórmula I (Ejemplos 1-6) como del coiniador Esacure A198 (bis-N,N-[4-dimetil aminobenzoilo)oxietilen-1-il]-metilamina), comercializado por Lamberti S.p.A. y hasta el 100% en peso de una tinta turquesa para entintado *offset*.

Se elige la tioxantona isopropílica (ITX) como fotoiniciador de referencia.

15

Las composiciones fotopolimerizables son molidas con un molino de tres cilindros (a escala de laboratorio) para homogeneizar la mezcla y son aplicadas con un grosor de 3 µm en un sustrato blando de polietileno por medio de un aplicador de película (RK Print Coater Instrument Ltd).

20

La muestra, colocada en el alojamiento de muestras de un espectroscopio FT-IR (FT-IR 430-Jasco), es expuesta a una fuente de luz de vapores de mercurio/xenón a alta presión a 120 W/cm (fotopolimerizador L8868, Hamamatsu) puesta a una distancia de 8 cm de la muestra y a un ángulo de 30°.

Se obtienen espectros IR a intervalos temporales constantes durante la fotopolimerización y se determina, mediante soporte lógico IR (Perkin Elmer, Spectrum ONE v. 2.0), la reducción con el tiempo del área pico a los 1408 cm⁻¹ asignados al doble enlace acrílico.

Esto permite cuantificar el grado de polimerización con el tiempo y, por lo tanto, la eficiencia del fotoiniciador.

25

Los resultados como grado porcentual de polimerización con el tiempo están documentados en la Tabla 2.

Tabla 2

Compuesto	% después de 1 seg	% después de 2 seg	% después de 5 seg
ITX*	10,0	18,9	33,0
Ej. 4*	5,9	18,3	35,3
Ej. 3*	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Ej. 2*	2,5	3,1	7,2
Ej. 1	19,6	36,1	47,2
Ej. 5	18,0	33,7	45,9
Ej. 6*	10,0	17,2	34,1
* Comparativo			

Los derivados de tioxantona de los Ejemplos 1 y 5 tienen mayor efectividad que la ITX.

Los compuestos descritos en los ejemplos fueron evaluados también como sensibilizadores en una composición pigmentada según se describe a continuación.

30

Se preparan composiciones pigmentadas fotopolimerizables mezclando un 3% en peso tanto de Esacure 1001 como de coiniador Esacure A198 (ambos comercializados por Lamberti S.p.A.), un 0,5% en peso de derivados de tioxantona de los Ejemplos enumerados en la Tabla 1 y hasta el 100% en peso de una tinta turquesa para entintado *offset*.

Se elige la ITX como sensibilizador de referencia.

Las composiciones fotopolimerizables son molidas con un molino de tres cilindros (a escala de laboratorio) para homogeneizar la mezcla y son aplicadas con un grosor de 3 µm en un sustrato blando de polietileno por medio de un aplicador de película (RK Print Coater Instrument Ltd).

- 5 La muestra, colocada en el alojamiento de muestras de un espectroscopio FT-IR (FT-IR 430-Jasco), es expuesta a una fuente de luz de vapores de mercurio/xenón a alta presión a 120 W/cm (fotopolimerizador L8868, Hamamatsu) puesta a una distancia de 8 cm de la muestra y a un ángulo de 30°.

10 Se obtienen espectros IR a intervalos constantes durante la fotopolimerización y se determina, con la ayuda de un soporte lógico IR (Perkin Elmer, Spectrum ONE v. 2.0), la reducción con el tiempo del área pico a los 1408 cm⁻¹ asignados al doble enlace acrílico.

Esto permite cuantificar el grado de polimerización con el tiempo y, por lo tanto, la eficiencia del fotoiniciador.

Los resultados como grado porcentual de polimerización con el tiempo están documentados en la Tabla 3.

La efectividad como sensibilizador de los derivados de tioxantona según la invención es mayor o solo ligeramente inferior que la efectividad de la ITX.

- 15 Evaluación de la “polimerización en profundidad”

20 El ensayo de “polimerización en profundidad” evalúa el grado de reticulación de las capas más profundas de la formulación (película) extendida sobre el sustrato. Se considera que la película está completamente reticulada cuando no se desprende del sustrato ni se daña con la “prueba de giro del pulgar”. La prueba se lleva a cabo a diversas velocidades de exposición a la fuente UV. Cuanto mayor sea la velocidad, mayor es la reactividad del sistema.

Tabla 3

Compuesto	% después de 1 seg	% después de 2 seg	% después de 5 seg
ITX*	19,6	31,4	40,9
Ej. 4*	20,6	33,2	43,2
Ej. 3*	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Ej. 2*	No reactivo	No reactivo	No reactivo
Ej. 1	17,8	29,9	40,7
Ej. 5	22,3	36,7	45,8
Ej. 6*	19,8	31,5	41,2
* Comparativo			

25 Los productos descritos en los ejemplos fueron sometidos a ensayo como fotoiniciadores y también como sensibilizadores. Para la evaluación como fotoiniciadores se emplea la siguiente formulación (en peso): 3% de derivado de tioxantona de fórmula I, 3% de Esacure A198, hasta el 100% de tinta turquesa para entintado offset. Para la evaluación como sensibilizadores la formulación está compuesta como sigue (en peso): 0,5% de derivado de tioxantona de fórmula I, 3% de Esacure A198, 3% de Esacure 1001, hasta el 100% de tinta turquesa para entintado offset.

30 Las mezclas resultantes son molidas con un molino de tres cilindros (a escala de laboratorio) y son aplicadas con un grosor de 3 µm por medio de un aplicador de película (RK Print Coater Instrument Ltd), luego expuestas a diferente velocidad a una lámpara de vapores de mercurio a alta presión a 120 W/cm.

Se escoge como referencia la ITX, en las mismas cantidades.

Los resultados están documentados en la Tabla 4.

Tabla 4

Compuesto	Polimerización en profundidad (fotoiniciador) m/min	Polimerización en profundidad (sensibilizador) m/min
ITX*	95	60
Ej. 4*	70	60
Ej. 3*	Insoluble	Insoluble
Ej. 2*	5	No reactivo
Ej. 1	85	53
Ej. 5	90	60
Ej. 6*	80	60
* Comparativo		

Los derivados de la tioxantona de la invención tienen una actividad comparable a la de la ITX, como fotoiniciadores y también como sensibilizadores.

Evaluación de la extractabilidad en la impresión offset

- 5 Se aplicaron las mismas formulaciones preparadas para las “polimerizaciones en profundidad” (fotoiniciador) sobre una cartulina recubierta con un grosor de 3 μm (3 g/m^2 ; área impresa de 71,4 cm^2) por medio de un aplicador de película (RK Print Coater Instrument Ltd) y fueron expuestas a una lámpara de vapor de mercurio a alta presión con una potencia de 160 W/cm a una velocidad de 30 m/min . Tras su fotopolimerización, la superficie recubierta es puesta en contacto con otra cartulina recubierta y sometida un peso de 20 kg durante 10 días a temperatura ambiente. Al fin de este periodo, se sumerge la cartulina impresa por *offset* en 200 mL de una mezcla de etanol/agua 10/90 o 95/5 y se la almacena durante 10 días a una temperatura de 40°C.

10 La cantidad de derivados de tioxantona extraídos de la solución de contacto se determina por medio de HPLC (procedimiento HPLC: columna de agua Novapak C18, fase móvil en 15 min a partir de 30%/70% acetonitrilo/0,08 M ácido fosfórico al 90%/10% acetonitrilo/0,08 M ácido fosfórico, λ 310 nm). Cada ensayo fue ejecutado por triplicado y los resultados (valores medios) están documentados en la Tabla 5.

15

Tabla 5

Compuesto	EtOH 10%	EtOH 95%
ITX*	75 ppb	749 ppb
Ej. 4*	<50 ppb	76 ppb
Ej. 1	<50 ppb	<50 ppb
Ej. 5	<50 ppb	<50 ppb
Ej. 6*	<50 ppb	<50 ppb
* Comparativo		

Los compuestos descritos en los Ejemplos 1, 5 y 6 no muestran migración en la solución de contacto, a diferencia tanto de la ITX como del compuesto con un doble enlace reactivo descrito en el Ejemplo 4.

- 20 Comparación de la reactividad de los derivados de tioxantona 1 y 3 mediante fotocalorimetría diferencial de barrido.

El compuesto del Ejemplo 1 (7-metil-9-oxo-9H-tioxanteno-3-carboxilato de dodecilo) y el compuesto del Ejemplo 8 (7-metil-9-oxo-9H-tioxanteno-1-carboxilato de dodecilo, comparativo) fueron formulados y evaluados mediante fotocalorimetría diferencial de barrido.

- 25 El compuesto del Ejemplo 5 (N,N-diisobutil-7-metil-9-oxo-9H-tioxanteno-3-carboxamida) y el compuesto del Ejemplo 7 (N,N-diisobutil-7-metil-9-oxo-9H-tioxanteno-1-carboxamida, comparativo) también fueron formulados y evaluados mediante fotocalorimetría diferencial de barrido.

Las formulaciones se prepararon disolviendo en diacrilato de tripropilenglicol los compuestos descritos en los Ejemplos 1, 8, 5 y 7 a una concentración de 0,1% p/p y EDB (4-dimetilamino-benzoato etílico) a una concentración de 0,1% p/p.

- 30 Ensayo de fotocalorimetría diferencial de barrido

Se mantuvo aproximadamente 1 mg de la formulación (pesada con exactitud) en un panel de aluminio de DSC y se analizó por medio de un calorímetro Mettler DSC 1 dotado de un LED de 400nm con una potencia de 450 mW. Se configuró el LED para que irradiara la formulación con una intensidad de 24,3 mW/cm^2 .

Resultados

- 35 Durante la exposición al LED a 400nm, se registró el calor generado por la polimerización de las formulaciones preparadas con los compuestos descritos en los Ejemplos 1, 8, 5 y 7 como altura máxima y área máxima (ΔH). La altura máxima es proporcional a la velocidad de polimerización: cuanto mayor es el pico, más rápida es la polimerización.

Los resultados están documentados en la Tabla 6.

- 40 La comparación de las dos formulaciones obtenidas con el éster isómero 3 (Ejemplo 1) y el éster isómero 1 (Ejemplo 8) demuestran que el isómero 3 es aproximadamente 1,5 veces más reactivo que el isómero 1, y la ΔH de la polimerización del isómero 3 es 1,2 veces mayor que la ΔH de la polimerización del isómero 1.

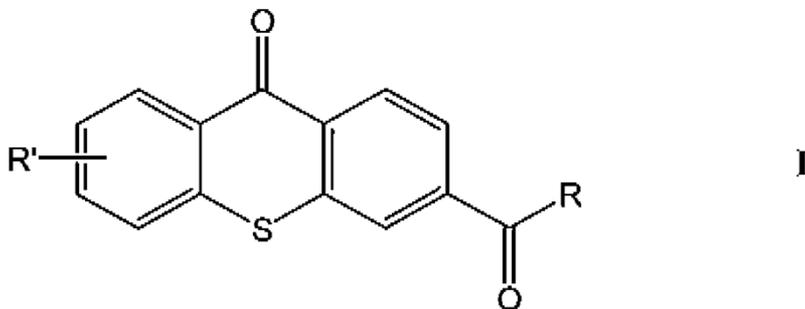
- 45 Se observó el mismo efecto comparando las dos formulaciones obtenidas con la amida isómera 3 (Ejemplo 5) y la amida isómera 1 (Ejemplo 7). La amida isómera 3 fue 3,5 veces más reactiva que la amida isómera 1 y la ΔH de la amida isómera 3 fue aproximadamente 2 veces mayor que la de la ΔH de la amida isómera 1.

Tabla 6

Compuesto del Ejemplo	Altura máxima (W/g)	ΔH (área máxima) (J/g)
1	58,9	266,4
8	38,4	208,5
5	39,0	224,8
7	11,1	111,4

REVINDICACIONES

1. Una composición fotopolimerizable que comprende del 70 al 99,9% en peso de al menos un compuesto fotopolimerizable y del 0,1 al 20% en peso de al menos un derivado de tioxantona de fórmula I



en la que

5 R es OR₁, SR₁ o NR₂R₃;

R' es hidrógeno o una cadena alquílica lineal o ramificada C₁-C₄;

R₁ es una cadena alquílica lineal o ramificada C₈-C₁₆;

10

R₂ y R₃ pueden ser iguales o diferentes y son una cadena lineal o ramificada C₄-C₈.

2. La composición fotopolimerizable según la Reivindicación 1 en la que los derivados de tioxantona son compuestos de fórmula 1, en la que R es OR₁ o NR₂R₃.

15

3. La composición fotopolimerizable según la Reivindicación 2 en la que los derivados de tioxantona son compuestos de fórmula 1, en la que R' es hidrógeno o R' está en la posición 7 y es metilo.

4. La composición fotopolimerizable según las Reivindicaciones 2 o 3 en la que los derivados de tioxantona son compuestos de fórmula 1, en la que R es OR₁ y R₁ es una cadena alquílica lineal C₁₂.

5. La composición fotopolimerizable según las Reivindicaciones 2 o 3 en la que los derivados de tioxantona son compuestos de fórmula 1, en la que R es NR₂R₃ y R₂ y R₃ son isobutilo.

20

6. La composición fotopolimerizable según las Reivindicaciones 1, 4 o 5 que, además, comprende al menos un coinitador.

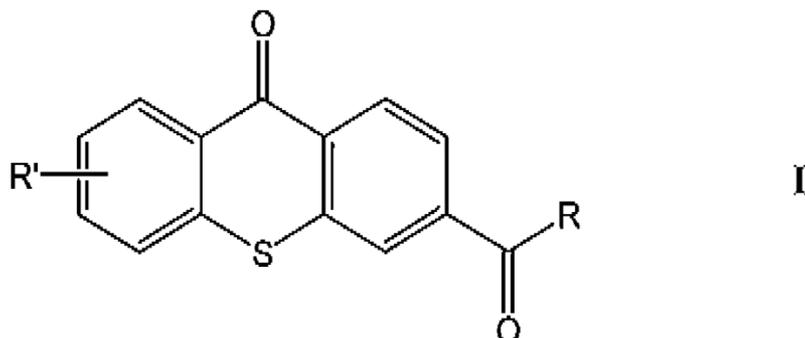
7. La composición fotopolimerizable según la Reivindicación 6 en la que el coinitador es (bis-N,N-[4-dimetilaminobenzoilo) oxietilen-1-il]-metilamina).

25

8. La composición fotopolimerizable según las Reivindicaciones 1, 4 o 5 que comprende del 70 al 98,9% en peso de al menos un compuesto fotopolimerizable, del 0,1 al 5% en peso de al menos un derivado de tioxantona de fórmula I y del 1 al 10% en peso de al menos un fotoiniciador sensibilizable.

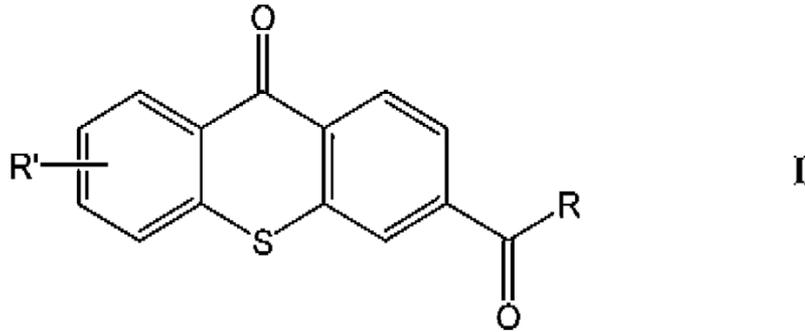
9. La composición fotopolimerizable según la Reivindicación 8 en la que el fotoiniciador sensibilizable es 1-[4-[(4-benzoilfenil)-tio]-fenil], 2-metil, 2-[(4-metil-fenil)-sulfonil]-propan-1-ona.

10. Un derivado de tioxantona de fórmula I



en la que R es OR_1 y R_1 es una cadena alquílica lineal C_{12} , y R' es hidrógeno o R' está en la posición 7 y es metilo.

11. Un derivado de tioxantona de fórmula I



en la que R es NR_2R_3 y R_2 y R_3 son isobutilo, y R' está en la posición 7 y es metilo.

5 12. El uso de las composiciones fotopolimerizables de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en la preparación de un envase para alimentos.