

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 590 468**

51 Int. Cl.:

C07C 229/12 (2006.01)

C09D 133/04 (2006.01)

C09D 11/101 (2014.01)

C07C 69/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2012 PCT/EP2012/076044**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.07.2013 WO13107588**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2012 E 12806444 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2804914**

54 Título: **Aglutinante fotorreactivo**

30 Prioridad:

20.01.2012 EP 12151911

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

22.11.2016

73 Titular/es:

**ALLNEX BELGIUM, S.A. (100.0%)
Square Marie-Curie 11
1070 Brussels, BE**

72 Inventor/es:

**GEVAERT, PAUL;
CAPPELLE, STEVEN;
VAN DEN BERGEN, HUGUES y
GUPTA, RAM**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 590 468 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

Aglutinante fotorreactivo

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere al campo de los aglutinantes fotorreactivos para la preparación de tintas, recubrimientos y adhesivos particularmente adecuados para la industria alimentaria.

Antecedentes de la invención

10 Las tintas curables por UV (flexografía, offset, serigrafía e inyección de tinta) que se utilizan para aplicaciones de envasado de alimentos deben cumplir un nivel de migración muy bajo. Parte de la migración se origina a partir del fotoiniciador y de los productos de fotoescisión. La benzofenona es el fotoiniciador más ampliamente utilizado para barnices de sobreimpresión de curado por radiación ultravioleta (UV), ya que tiene un buen curado de superficie, un bajo nivel de amarilleamiento y una buena solubilidad y es barato y fácil de conseguir. Sin embargo, la benzofenona es conocida también por su olor relativamente fuerte y su capacidad para migrar y ser extraída desde la impresión hasta los alimentos, incluso a través de materiales de envasado tales como envoltorios de cartón y de plástico (véase el documento EP 1 438 282 B1). Esto se ha resuelto parcialmente utilizando "fotoiniciadores poliméricos", es decir fotoiniciadores con peso molecular más alto (véase el documento EP 2 130 817 A1). La mayor parte de los fotoiniciadores poliméricos tienen problemas de solubilidad, pobre reactividad y tienen un gran impacto sobre el flujo de tinta. Cuando se utilizan en una concentración más alta para aumentar la reactividad, a menudo actúan como plastificantes, lo que es perjudicial para las propiedades mecánicas de la tinta curada.

20 Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar aglutinantes fotorreactivos con ningún nivel de migración o con un bajo nivel de migración, junto con una alta reactividad UV y un bajo efecto perjudicial sobre el flujo de tinta y las propiedades mecánicas de la tinta curada incluso cuando se utilizan en gran concentración.

Sumario de la invención

25 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un aglutinante fotorreactivo y más en particular, un aglutinante curable con UV que permita la preparación de composiciones fotorreactivas que presenten un buen curado de superficie y profundo a la vez que tengan simultáneamente un nivel de migración muy bajo. Este objetivo se ha realizado mediante derivados de benzofenona según el primero y el segundo aspecto de la presente invención.

En el primero y segundo aspecto de la presente invención, los derivados de benzofenona pueden presentar una o más de las siguientes ventajas:

- 30 ▪ permiten un buen curado de superficie y profundo,
- pueden tener un bajo amarilleamiento,
- pueden tener una buena solubilidad con otros componentes de una formulación UV (por ejemplo, con acrilatos),
- no actúan de manera significativa como plastificantes,
- pueden estar libres de halógenos.

35 En un aspecto adicional de la presente invención, las composiciones (por ejemplo, las tintas, composición de recubrimiento o adhesivo) que comprenden los derivados de benzofenona de la presente invención pueden presentar una o más de las siguientes ventajas:

- 40 ▪ pueden ser utilizadas en el envasado de alimentos debido a sus propiedades de migración muy baja,
- pueden tener muy buenas propiedades de flujo,
- tienen alta reactividad UV,
- puedan tener bajo amarilleamiento,
- pueden tener olor débil o ningún olor,
- pueden tener buenas propiedades mecánicas una vez curadas (por ejemplo, buena resistencia a los rasguños).

Los siguientes términos se proporcionan únicamente para ayudar a la comprensión de la invención:

45 Como se usa en la presente memoria y a menos que se indique otra cosa, el término "alquilo C_{1-n}" significa radicales hidrocarburos monovalentes, saturados, lineales, ramificados o cíclicos (cicloalquilo) que tienen de 1 a n átomos de carbono, tales como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, n-butilo, 1-metiletilo (isopropilo), 2-metilpropilo (isobutilo), 1,1-

dimetiletilo (terc-butilo), 2-metilbutilo, n-pentilo, dimetilpropilo, n-hexilo, ciclohexilo, 2-metilpentilo, 3- metilpentilo, n-heptilo y similares.

5 Como se usa en la presente memoria y a menos que se indique otra cosa, el término "alqueno C_{2-n}" designa radicales hidrocarburos monovalentes lineales, ramificados o cíclicos que tienen una o más insaturaciones etilénicas y que tienen de 2 a n átomos de carbono, tales como, por ejemplo, vinilo, 1-propenilo, 2-propenilo (alilo), 1-butenilo, 2-butenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 3-metil-2-butenilo, 3-hexenilo, 2-hexenilo, 2-heptenilo, 1,3-butadienilo, pentadienilo, hexadienilo, heptadienilo, heptatrienilo y similares, incluyendo todos los isómeros posibles de los mismos.

10 Como se usa en la presente memoria y a menos que se indique otra cosa, el término "alqueno C_{1-n}" significa el radical hidrocarburo divalente que corresponde al alquilo C_{1-n} definido anteriormente.

15 Como se usa en la presente memoria con respecto a un radical de sustitución, y a menos que se indique otra cosa, el término "arilo" designa cualquier radical hidrocarburo monovalente aromático monocíclico o policíclico que tiene desde 6 hasta 30 átomos de carbono tales como, pero sin limitarse a fenilo, naftilo, antraceno, fenantracilo, fluorantenilo, crisenilo, pirenilo, bifenililo, terfenilo, picenilo, indenilo, bifenilo, indacenilo, benzociclobutenilo, benzociclooctenilo y similares, incluyendo radicales benzo-cicloalquilo C₄₋₈ condensados (siendo el último como se ha definido anteriormente), tales como, por ejemplo, indanilo, tetrahidronaftilo, fluorenilo y similares.

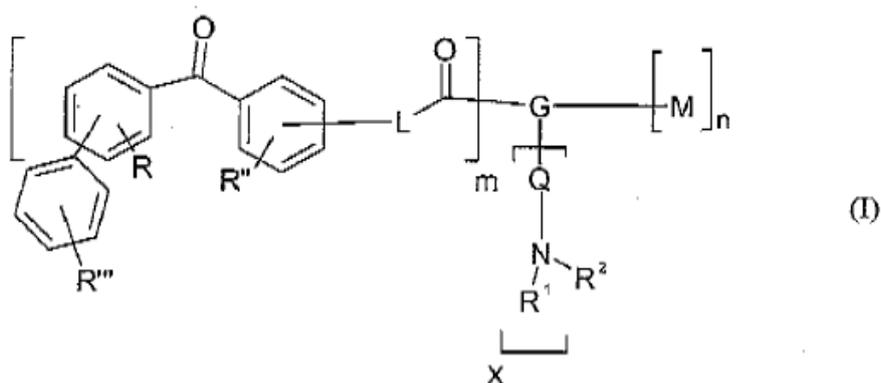
20 Como se usa en la presente memoria y a menos que se indique otra cosa, el término "alcoxi C_{1-n}" o "alquiloxi C_{1-n}" se pretende que incluya aquellos grupos alquilo C_{1-n} de la longitud designada ya sea en configuración lineal o ramificada o cíclica ligados por medio de un éter de oxígeno que tiene su enlace de valencia libre del éter de oxígeno. Los ejemplos de grupos alcoxi lineales son metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentoxi y hexoxi. Los ejemplos de alcoxi ramificados son isopropoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, isopentoxi e isohexoxi. Ejemplos de alcoxi cíclico son ciclopropiloxi, ciclobutiloxi, ciclopentiloxi y ciclohexiloxi.

25 Como se usa en la presente memoria y a menos que se indique otra cosa, el término "alcoxi C_{1-n} alqueno C_{1-n}" se refiere a un alqueno C_{1-n} como se define en la presente memoria al cual está unido un alcoxi C_{1-n} como se define aquí, por ejemplo, metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, etoxietilo, entre otros.

Como se usa en la presente memoria y a menos que se indique otra cosa, el término "(met)acrílico" se refiere tanto a "metacrílico" como a "acrílico".

30 Como se usa en la presente memoria, el término "residuo" cuando se relaciona con un compuesto químico, se refiere a la estructura química que queda después de que al menos alguno de los grupos reactivos del compuesto químico ha reaccionado. Por ejemplo, el término "residuo de un compuesto polihidroxiado" se refiere a la estructura química que queda después de que al menos algunos de los grupos hidroxilo del compuesto polihidroxiado han reaccionado (por ejemplo, para formar ésteres o uretanos).

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un compuesto que tiene la fórmula general (I),



35 en donde:

" M es un grupo que comprende un número z de grupos (met)acrilato igual al menos a uno,

" L y Q son enlazadores,

" G es un enlazador que comprende un número p de grupos hidroxilo que no han reaccionado comprendido entre 0 y 100,

40 " R¹ y R², o bien:

ES 2 590 468 T3

- junto con el N al que están unidos, forman un anillo saturado o aromático de 5-6 miembros, opcionalmente condensado con un fenilo, conteniendo dicho anillo de 5-6 miembros uno o más átomos de carbono, de uno a tres átomos de nitrógeno y hasta un átomo de oxígeno, o bien
- se seleccionan independientemente del grupo que consiste en:

- 5
- H,
 - alquilo C₁₋₃₀,
 - alqueno C₂₋₃₀, y
 - un anillo saturado o aromático de 5-6 miembros, que contiene uno o más átomos de carbono, hasta tres átomos de nitrógeno y hasta dos átomos de oxígeno, estando dicho anillo opcionalmente sustituido con un alquilo C₁₋₃₀ o con un alquiloxi C₁₋₃₀ o con un hidroxilo o con un aciloxi sustituido con alquilo C₁₋₆ o condensado con un fenilo,
- 10

en donde cada uno de dichos grupos alquilo C₁₋₃₀ y alqueno C₂₋₃₀ (como grupo R¹ o R² o como un sustituyente sobre un grupo R¹ o R² que es un anillo saturado o aromático de 5-6 miembros) está, independientemente, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de:

- 15
- un anillo saturado o aromático de 5-6 miembros, que contiene uno o más átomos de carbono, hasta tres átomos de nitrógeno y hasta dos átomos de oxígeno,
 - un grupo hidroxilo,
 - un grupo alcoxi C₁₋₁₀, y
- 20
- una amina de fórmula -NR³R⁴, en donde R³ y R⁴ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H y alquilo C₁₋₈,

" n es de 1 a 100,

" m es de 1 a 100,

" x es de 1 a 100, y

- 25
- " R, R' y R'' se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo C₁₋₈, alcoxi C₁₋₁₀ y halógeno,

con la condición de que si R¹ (o R²) es un átomo de hidrógeno, entonces el átomo de carbono en R² (o R¹) directamente unido al nitrógeno (es decir, en posición alfa del nitrógeno) debe estar unido al menos a dos átomos de carbono.

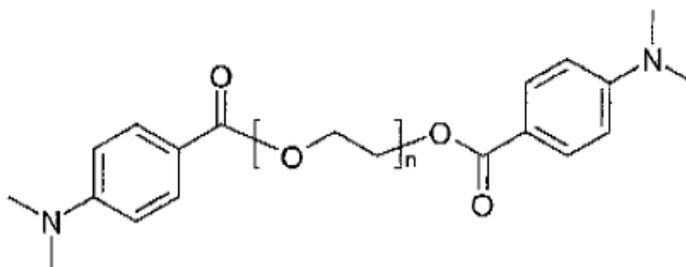
- 30
- Este compuesto se utiliza ventajosamente en un recubrimiento (por ejemplo, barniz), tinta, o composición adhesiva a base de (met)acrílicos porque permite un curado muy eficiente de la composición (met)acrílica a la vez que asegura que pocas o ningunas especies residuales propensas a la migración permanecen en el producto final. El fotoiniciador del tipo benzofenona que es del tipo II, no conduce a productos de fotoescisión que pueden migrar después del curado. El fotoiniciador que está funcionalizado con al menos una función (met)acrílica polimerizable, se incorpora a la red de poli(met)acrilato tras el curado, lo que reduce o impide de manera eficiente la migración. En las realizaciones en las que x no es 0, el compuesto comprende su propio co-iniciador (un sinergista de amina), que también está unido covalentemente al compuesto. Esto permite un curado muy eficiente incluso en presencia de oxígeno a la vez que asegura que pocas o ningunas especies residuales propensas a la migración permanecen en el producto final. Esta capacidad para evitar la migración es particularmente ventajosa en composiciones para uso en tintas o barnices a ser aplicados sobre el envasado de alimentos. Sin restringirse con consideraciones teóricas,
- 35
- 40
- se cree que se puede obtener una transferencia más rápida de hidrógeno intramolecular cuando el derivado de benzofenona y el sinergista de amina están unidos entre sí.

En una realización, z puede ser un número entero desde 1 hasta 8. En general, z es como máximo 3, a menudo como máximo 2. En una realización particular z es 1.

En una realización, cada uno de los n grupos M se selecciona independientemente de la lista que consiste en:

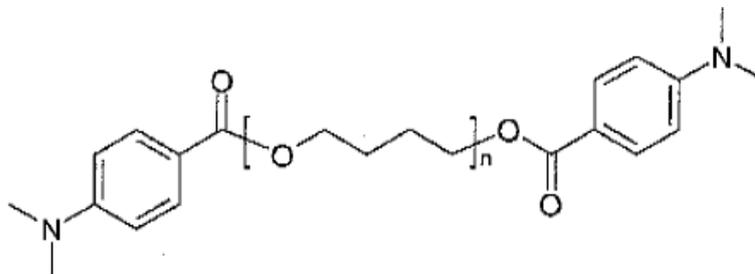
- 45
- *(CO)-CA=CH₂,
 - -(CO)-NH-R⁸-NH(CO)-R⁹,
 -

Un ejemplo de un compuesto de diamina adecuado en esta categoría es polietilenglicol bis(p-dimetil aminobenzoato) como se describe en el documento US 5.905.164.



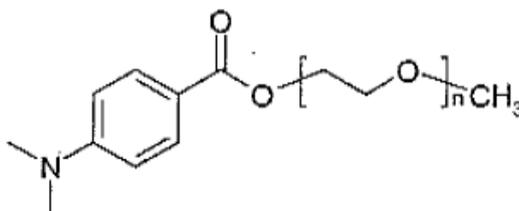
5 Estos compuestos existen típicamente en una mezcla como se describe en el documento US 5905164 p10, con n típicamente en el intervalo de 2 a 110, más preferiblemente de 4 a 61 y lo más preferiblemente de 7 a 40.

Otro ejemplo de un compuesto de diamina adecuado en esta categoría es politetrahidrofurano bis(p-dimetil aminobenzoato)



con n típicamente en el intervalo de 2 a 65, más preferiblemente de 3 a 40, lo más preferiblemente de 4 a 25.

10 Un ejemplo de un compuesto de monoamina adecuado en esta categoría es 4-N,N'-dimetilaminobenzoílo polietilenglicol monometiléter como se describe en el documento US 5.905.164



con n típicamente en el intervalo de 2 a 110, más preferiblemente de 4 a 61, lo más preferiblemente de 7 a 40.

15 Los compuestos particularmente preferidos en esta categoría son Omnipol ASA de IGM (un poli(etilenglicol) bis(p-dimetilamino benzoato) con pesos moleculares medios numéricos de 488-532 g/mol), ESACURE™ A198 de Lamberti y Speedcure 7040 de Lambson (amina polimérica (mezcla 4 + 2) con peso molecular medio numérico de 1060 g/mol).

20 En una realización del primer aspecto, x puede ser 0. En este caso, el compuesto según el primer aspecto se utiliza preferiblemente, como una mezcla, junto con un co-iniciador de amina que se puede añadir por separado en la forma de, por ejemplo, un (met)acrilato de amina, más en particular un aminoacrilato. Se pueden utilizar también para este fin, una o más de las aminas terciarias poliméricas descritas anteriormente. Posiblemente se utiliza una mezcla de uno o más amino(met)acrilatos y de una o más de estas aminas terciarias poliméricas. Otros tipos de co-iniciadores que se pueden utilizar adicionalmente o en lugar de los anteriores incluyen: aminas alifáticas terciarias, aminas aromáticas y/o tioles.

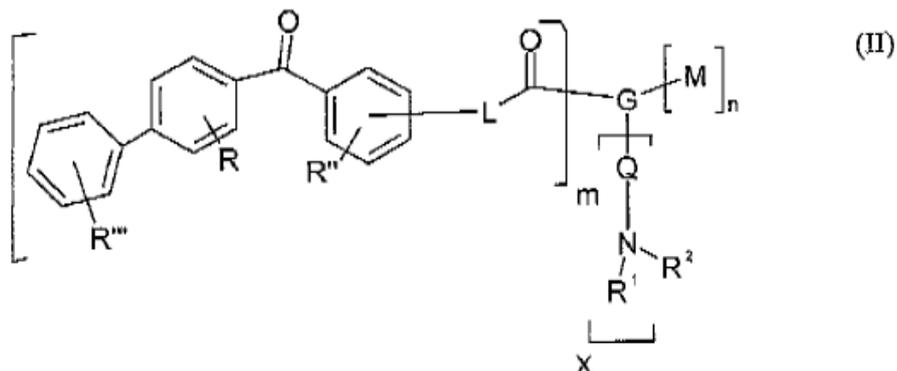
25 No hace falta decir que dichos co-iniciadores de amina adicionales se pueden utilizar también en realizaciones en las que x no es 0. En dicha variante de la invención el co-iniciador de amina aumenta el contenido de nitrógeno.

30 En una realización, L puede ser un enlace sencillo, un grupo de la fórmula general -O-Y- o un grupo de la fórmula general -w-O(CO)-J- en donde Y y J se seleccionan del grupo que consiste en alquilenos C₁₋₃ y alcoxi C₁₋₃-alquilenos C₁₋₃, y en donde w se selecciona del grupo que consiste en alquilenos C₁₋₃. Un enlazador de este tipo tiene la ventaja de ser fácil de obtener sintéticamente y de ser estable en las condiciones de procesado y de curado.

El fenilo que lleva la función R''' puede estar unido al resto de benzofenona en posición orto, meta o para con respecto a su función carbonilo.

Preferiblemente, el fenilo que lleva la función R''' puede estar unido al resto de benzofenona en posición para con respecto a su función carbonilo.

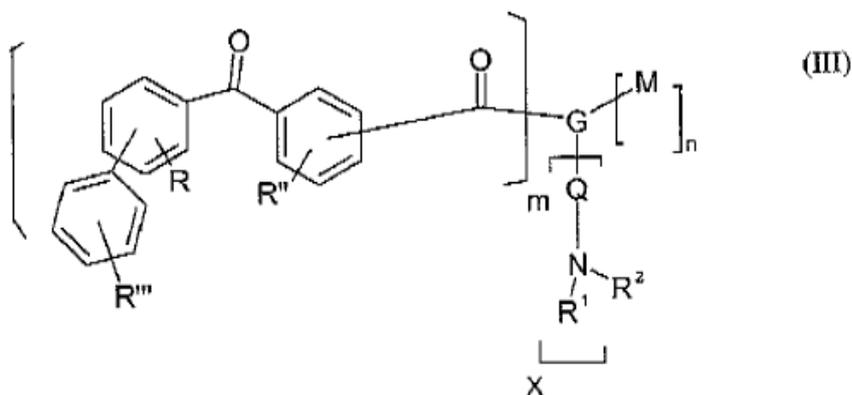
- 5 Dicho de otra manera, el compuesto del primer aspecto puede tener la fórmula general (II)



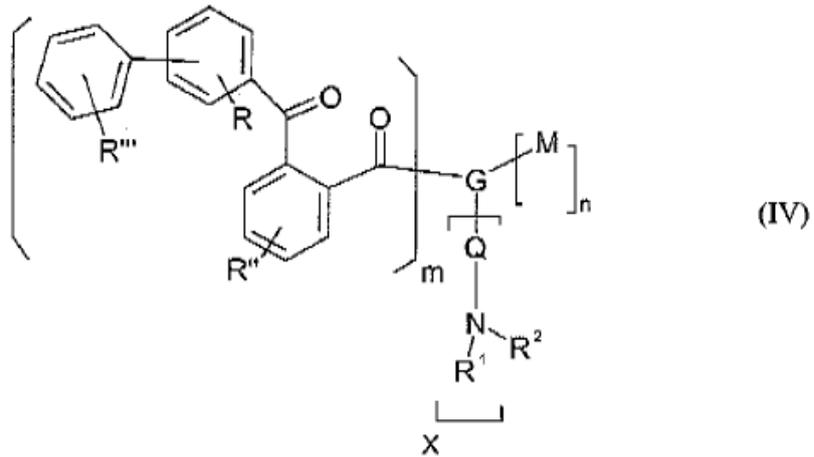
El estar el fenilo que lleva R''' en la posición para con respecto al carbonilo de la benzofenona, tiene la ventaja de un tiempo muy rápido de curado, tanto en atmósfera de aire como en atmósfera inerte.

El enlazador L puede estar unido a cualquier posición del fenilo que lleva la función R''.

- 10 En una realización preferida, L puede ser un enlace sencillo. Cuando L es un enlace sencillo, sin restringirse con consideraciones teóricas, se cree que la distancia entre el resto de benzofenona y el sinergista de amina opcional es mínima, favoreciendo una transferencia eficaz de hidrógeno. Además, la ausencia del enlazador L (es decir, éste es un enlace sencillo) limita al mínimo la dilución de las propiedades del compuesto, el aumento de su viscosidad y los efectos plastificantes adversos eventuales.
- 15 En esta realización, el compuesto puede tener la fórmula general (III)



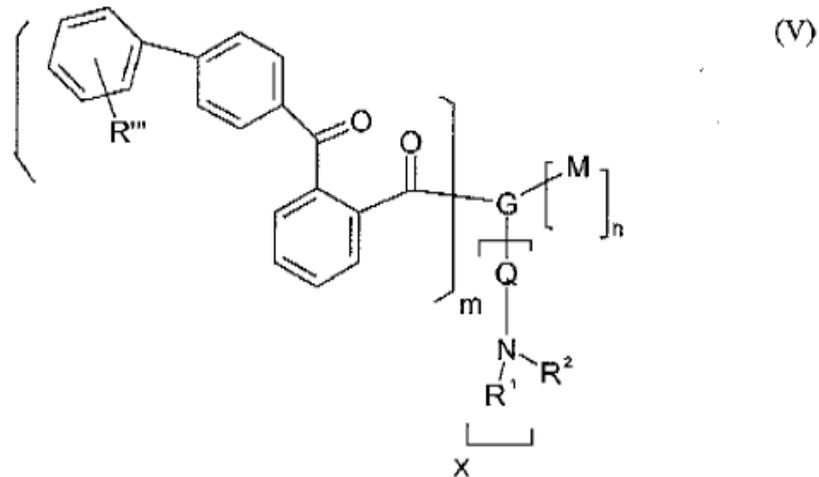
Preferiblemente, el enlazador L cuando es un enlace sencillo puede estar unido en posición orto con respecto al carbonilo del resto benzofenona. Por ejemplo, cuando L es un enlace sencillo, el compuesto del primer aspecto puede tener la fórmula general (IV)



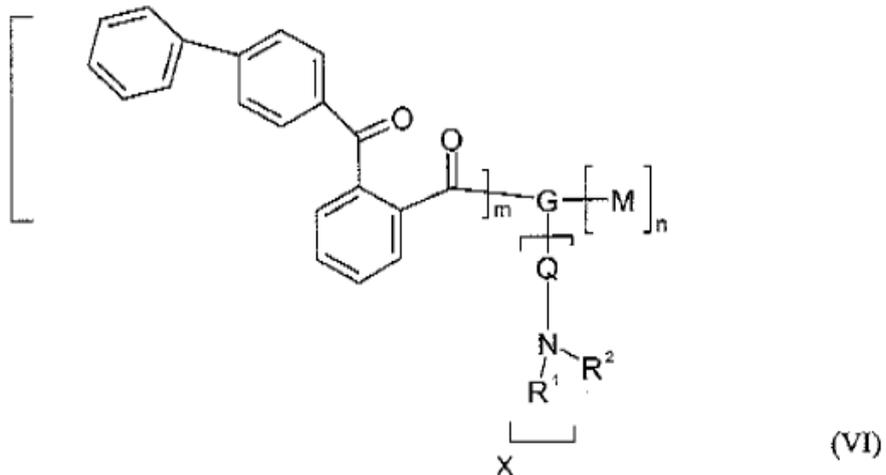
Estas realizaciones en las que L es un enlace sencillo tienen la ventaja adicional de ser fácilmente obtenibles sintéticamente a partir de derivados de benzofenona sustituidos con carboxi.

5 R, R^{''} y R^{'''} pueden estar en cualquier posición sobre su fenilo respectivo. Sin embargo, R^{'''} está preferiblemente en posición para con respecto a su punto de unión a la benzofenona.

Todavía más preferida es la familia de compuestos (V)



Aún más preferida es la familia de compuestos que tienen la fórmula general (VI)



En realizaciones de la presente invención, G puede ser un residuo de un compuesto polihidroxiado que tiene al menos 2 grupos hidroxilo, preferiblemente al menos 3 grupos hidroxilo y lo más preferiblemente al menos 4 grupos hidroxilo.

5 Al menos dos grupos hidroxilo permiten la unión del enlazador al derivado de benzofenona, por un lado y al grupo M (por ejemplo, un (met)acrilato), por el otro lado. Sin embargo, si x no es 0, son necesarios al menos tres grupos hidroxilo en el compuesto polihidroxiado para permitir la unión adicional del sinergista de amina (ya sea por medio de reacción directa sobre un grupo hidroxilo o ya sea por medio de reacción sobre un (met)acrilato). Si x = 0, al menos tres grupos hidroxilo permiten unir al menos dos grupos M al enlazador. Esto a su vez mejora las posibilidades de integración del compuesto en una red de poli(met)acrilato después del curado de una composición que comprende el compuesto. Si x = i, al menos i + 3 grupos hidroxilo permiten unir al menos dos grupos M al enlazador. Por ejemplo, si x = 1, al menos cuatro grupos hidroxilo permiten unir al menos dos grupos M al enlazador. Esto a su vez mejora las posibilidades de integración del compuesto en una red de poli(met)acrilato, después del curado de una composición que comprende el compuesto.

15 En realizaciones, el compuesto polihidroxiado utilizado para preparar el compuesto según el primer aspecto puede tener como máximo 200 grupos hidroxilo, preferiblemente como máximo 150 grupos hidroxilo, más preferiblemente como máximo 100 grupos hidroxilo, todavía más preferiblemente como máximo 50 grupos hidroxilo, aún más preferiblemente como máximo 32 grupos hidroxilo, aún más preferiblemente como máximo 16 grupos hidroxilo, aún más preferiblemente como máximo 12 grupos hidroxilo y lo más preferiblemente como máximo 6 grupos hidroxilo. Un número pequeño de grupos hidroxilo conduce a compuestos que tienen un peso molecular relativamente más pequeño, lo que es ventajoso para tener una buena solubilidad y bajo impacto sobre la viscosidad de las composiciones que lo comprenden.

20 En realizaciones, el compuesto polihidroxiado utilizado para preparar el compuesto según el primer aspecto se puede seleccionar de derivados polihidroxiados de poliéteres alifáticos o aromáticos, derivados polihidroxiados de poliésteres, derivados polihidroxiados de poliamidas, derivados polihidroxiados de poliimidas, derivados polihidroxiados de policarbonatos, copolímeros de estireno y alcoholes alílicos (disponibles comercialmente de Lyondell como SAA 100 o SAA 101), trimetilolpropano, di-trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, polioles hiper-ramificados o dendríticos, así como derivados alcoxilados C1-3 de los mismos (por ejemplo derivados oxipropilados y/o oxietilados de cualquiera de los anteriores), y/o mezclas de los mismos.

25 En realizaciones de la presente invención, el compuesto polihidroxiado puede tener sus grupos hidroxilo modificados en otros grupos reactivos capaces de reaccionar con un ácido carboxílico o con un ácido carboxílico activado para formar por ejemplo un éster. Por ejemplo, el compuesto polihidroxiado utilizado para preparar el compuesto según el primer aspecto puede tener alguno o todos sus grupos hidroxilo alcoxilados. El compuesto polihidroxiado puede tener por lo tanto unidades alcoxiladas, más preferiblemente unidades etoxiladas y/o propoxiladas.

30 Los siguientes compuestos polihidroxi alcoxilados son ejemplos de compuestos polihidroxiados particularmente adecuados: Boltorn® H20; Boltorn® H2004; Boltorn® P1000; Boltorn® P500; poliol 3165, poliol 3380, poliol 4290; poliol 4360; poliol 4525; poliol 4640, poliol R3215, poliol R3430; 6250 poliol R4630; poliol R4631; y 6430 poliol R6405 de Perstorp.

35 En realizaciones de la presente invención, el compuesto polihidroxiado utilizado para preparar el compuesto según el primer aspecto, puede tener un índice de hidroxilo entre 100 y 1500 mg de KOH/g, más preferiblemente entre 200 y 800 mg de KOH/g, aún más preferiblemente entre 200 y 600 mg de KOH/g.

40 En realizaciones de la presente invención, el compuesto polihidroxiado utilizado para preparar el compuesto según el primer aspecto puede tener un peso molecular medio numérico (Mn) entre 100 y 5000 g/mol, más preferiblemente entre 300 y 3500 g/mol, aún más preferiblemente entre 300 y 1300 g/mol.

45 El peso molecular medio numérico de los compuestos se calcula o bien basándose en una molécula diana que representa la mayor fracción de la composición o bien midiendo por cromatografía de permeación en gel (GPC) en el caso de moléculas de peso molecular más alto. Por lo tanto, una pequeña porción del oligómero se disuelve en tetrahidrofurano (THF) y se inyecta en el cromatógrafo de líquidos después de una filtración preliminar. Los componentes de la muestra se eluyen típicamente mediante el disolvente de la fase móvil (THF) a un caudal de 1 ml/min y se separan mediante una combinación de columnas de poliestireno-divinilbenceno a una temperatura de 40 °C. Se utilizan estándares de poliestireno con peso molecular conocido y polidispersidad estrecha para generar una curva de calibración.

50 Los compuestos polihidroxiados líquidos son preferidos, ya que pueden llevar a aglutinantes fotorreactivos líquidos (que, entre otras cosas, son más compatibles y fáciles de manejar, e inducen una viscosidad más baja que los aglutinantes fotorreactivos sólidos).

55 La siguiente tabla lista ejemplos de compuestos polihidroxiados útiles para su uso en la presente invención:

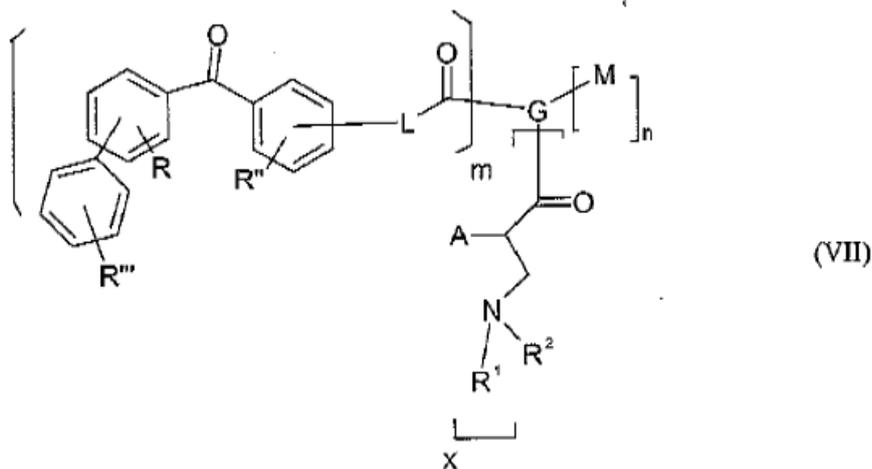
ES 2 590 468 T3

	funcionalidad	Índice de hidroxilo, mg de KOH/g	Peso molecular medio numérico (g/mol)	Viscosidad mPas, 23 °C
Poliol R2395	2	395	276	350
Poliol R 2490	2	490	220	170
Poliol 3165	3	165	1014	350
Poliol 3380	3	380	444	360
Poliol 3610	3	610	275	700
Poliol 3611	3	611	275	700
Poliol 3940	3	940	179	4000
Poliol 3990	3	990	170	4500
Poliol R3215	3	215	795	340
Poliol R3430	3	430	398	400
Poliol R3530	3	530	308	2000
Poliol R3540	3	540	311	550
Poliol R3600	3	600	275	700
Poliol 4290	4	290	797	450
Poliol 4360	4	360	629	1300
Poliol 4525	4	525	426	2600
Poliol 4640	4	640	355	1100
Poliol 4800	4	800	282	2200
Poliol R4630	4	630	350	1500
Poliol 4631	4	631	356	1500
Poliol R6405	6	405	827	1900
Boltorn P 1000	-	430-490	-	5000
Boltorn P 500	-	560-630	-	15000
Boltorn H 2004		105-125	3200	14000-20000
Boltorn H 20	16	490-630	2100	sólido
PG17*	17	-	-	sólido
PG33*	33	-	-	sólido
PG83	83	-	-	sólido
PG179*	179	-	-	sólido

*un poliglicidol hiperramificado (disponible de HIPERPOLYMERS GMBH, Freiburg, Alemania).

Si x no es 0, Q puede ser seleccionado, por ejemplo, de la lista que consiste en un alquilenilo C₁₋₈ lineal o ramificado, un alquilenilo C₄₋₁₀ cíclico opcionalmente sustituido con un alquilo C₁₋₄ lineal o ramificado, y un grupo fenilenilo opcionalmente sustituido con un alquilo C₁₋₄ lineal o ramificado, en donde el carbonilo de Q forma un éster con un hidroxilo del enlazador G. Preferiblemente, Q es igual a -C(O)(CHA-CH₂)- (como en la fórmula VII). Lo más preferiblemente A es un átomo de H.

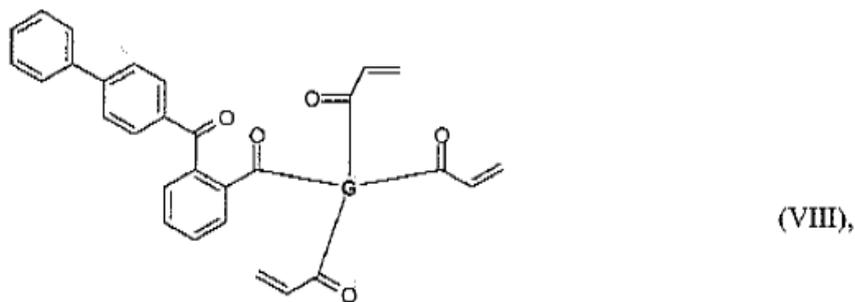
En una realización, el compuesto puede tener la fórmula general (VII)



El que Q sea igual a -C(O)(CHA-CH₂)-, siendo A preferentemente un átomo de H, es ventajoso ya que es un enlazador corto que tiene por lo tanto un impacto negativo mínimo sobre las características del compuesto y de las composiciones que lo comprenden. Además, es un enlazador estable en las condiciones de curado y de procesado. Una ventaja adicional de este enlazador es que permite una fácil incorporación del sinergista de amina mediante adición de Aza-Michael de al menos una amina primaria y/o al menos una amina secundaria a un doble enlace de reactivo met(acrílico).

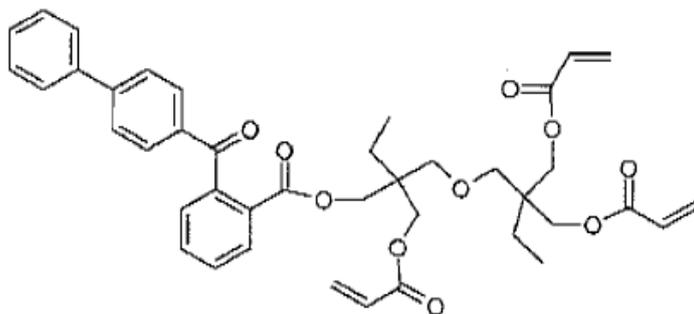
En realizaciones de la presente invención, A es preferiblemente un átomo de H, debido a la mayor reactividad de los acrilatos en comparación con los metacrilatos.

A modo de ejemplo, el compuesto puede tener la siguiente fórmula (VIII)



en la que G es un enlazador como se ha definido antes.

Un ejemplo típico se representa a continuación en donde G es un residuo de di-trimetilolpropano y en donde x = 0:



En una realización, el grupo M puede ser de la fórmula $^{*}-(CO)-NH-R^8-NH-(CO)-R^9$.

En realizaciones, el grupo $^{*}-(CO)NH-R^8-NH(CO)-$ en esta fórmula puede ser el residuo de un diisocianato reaccionado.

5 En realizaciones, R^8 puede ser un grupo hidrocarburo divalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, seleccionado de la lista que consiste en:

- alquilenos (por ejemplo, hexametileno obtenible a partir de diisocianato de hexametileno),
- cicloalquilenos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo (por ejemplo, ciclohexileno obtenible de diisocianato de ciclohexileno),
- 10 - arilenos (por ejemplo, tolileno, un radical tolidina divalente o naftileno, cada uno obtenible a partir de sus respectivos derivados diisocianato), y
- combinaciones de los mismos (tales como alquileno-cicloalquileno (por ejemplo, radical divalente de isoforona obtenible a partir de la reacción de diisocianato de isoforona), alquileno arileno alquileno (por ejemplo, xilileno obtenible a partir de diisocianato de xilileno), alquileno cicloalquileno alquileno (por ejemplo xilileno hidrogenado obtenible a partir de diisocianato de xilileno hidrogenado), cicloalquileno alquileno cicloalquileno (por ejemplo, ciclohexileno metileno ciclohexileno obtenible de diisocianato de dicitlohexilmetano), arileno alquileno arileno (por ejemplo, fenileno metileno fenileno obtenible a partir de la reacción de diisocianato de difenilmetano), entre otros.)
- 15

En una realización, $-R^9$ puede ser un residuo de un compuesto de metacrilación de un primer tipo.

20 Los compuestos de (met)acrilación de dicho primer tipo son compuestos que contienen al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato y que contienen al menos un grupo (met)acrililo. Típicamente, los compuestos de (met)acrilación de dicho primer tipo son agentes de protección terminal que contienen al menos un grupo acrililo y/o metacrililo y una (o esencialmente una) función nucleófila capaz de reaccionar con grupos isocianato, tal como un grupo hidroxilo. Los compuestos de (met)acrilación útiles de dicho primer tipo incluyen los productos de esterificación de polioles alifáticos y/o aromáticos con ácido (met)acrílico que tienen una funcionalidad hidroxilo media residual de aproximadamente 1. Se prefieren los productos de esterificación parcial de ácido (met)acrílico con polioles tri-, tetra-, penta- o hexahídricos o mezclas de los mismos. En este contexto, también es posible utilizar productos de reacción de dichos polioles con óxido de etileno y/u óxido de propileno. Estos polioles modificados o no modificados son parcialmente esterificados con ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos hasta que se alcanza la funcionalidad hidroxilo residual deseada. Se pueden utilizar también los compuestos de (met)acrilación de dicho primer tipo obtenidos a partir de la reacción de ácido (met)acrílico con compuestos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos que llevan una funcionalidad epoxi junto con al menos una funcionalidad (met)acrílico. Otros compuestos de (met)acrilación adecuados de dicho primer tipo son los ésteres (met)acrílicos con polioles lineales y ramificados en los cuales al menos una funcionalidad hidroxilo permanece libre, como los hidroxialquil(met)acrilatos que tienen 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo. Las moléculas preferidas en esta categoría son hidroximetil(met)acrilato, hidroxietil(met)acrilato, hidroxipropil(met)acrilato y/o hidroxibutil(met)acrilato. Los ejemplos preferidos de compuestos de poli(met)acrililo hidroxilado son compuestos que comprenden al menos dos funciones de (met)acrililo tales como diacrilato de glicerol, diacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de glicerol, triacrilato de pentaeritrol, triacrilato de ditrimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritrol y sus equivalentes (poli)etoxilados y/o (poli)propoxilados.

40 En realizaciones de la presente invención, n puede ser preferentemente de 1 a 50, más preferiblemente de 1 a 31, todavía más preferiblemente de 1 a 10, aún todavía más preferiblemente de 2 a 5, y lo más preferiblemente de 3 a 5 para proporcionar una integración suficientemente alta en una red de (met)acrilato.

En realizaciones de la presente invención, m puede ser preferentemente de 1 a 50, más preferiblemente de 1 a 31, todavía más preferiblemente de 1 a 10, aún todavía más preferiblemente de 1 a 5.

45 En realizaciones de la presente invención, x puede ser preferiblemente de 0 a 50, más preferiblemente de 0 a 31, todavía más preferiblemente de 0 a 10, aún todavía más preferiblemente de 0 a 5.

En realizaciones de la presente invención, p puede ser preferiblemente de 0 a 30, más preferiblemente de 0 a 5, aún más preferiblemente es 0.

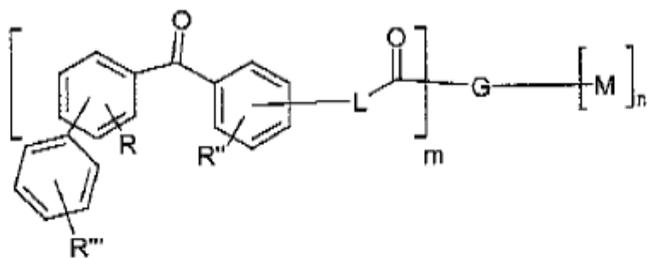
50 Por ejemplo, n y m pueden ser, independientemente, de 1 a 31, preferiblemente de 2 a 5, y x y P pueden ser, independientemente, de 0 a 30, preferiblemente de 0 a 5.

En realizaciones de la presente invención, n + m + x + p puede ser de 2 a 400, preferiblemente de 2 a 200, más preferiblemente de 2 a 100, aún más preferiblemente de 2 a 50, aún más preferiblemente de 2 a 32 y lo más preferiblemente de 2 a 15.

Por ejemplo, n puede ser de 1 a 31, m puede ser de 1 a 31, x puede ser de 0 a 30, y p puede ser de 0 a 30, mientras que $n + m + x + p$ puede ser de 2 a 32. Esta última realización mantiene el peso molecular relativamente bajo lo que es ventajoso para mantener la viscosidad relativamente baja.

5 En realizaciones de la presente invención, el compuesto puede ser un líquido a 25 °C y 1 atm. Esto es ventajoso ya que permite una mayor solubilidad en una composición de tinta, de recubrimiento o adhesiva.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un compuesto obtenido (u obtenible) por reacción de una o más aminas de la fórmula general NHR^6R^7 con un derivado de benzofenona de la siguiente fórmula general (IX)



(IX),

en donde

10 " R^6 y R^7 , o bien:

- junto con el N al que están unidos, forman un anillo saturado o aromático de 5-6 miembros, opcionalmente condensado con un fenilo, conteniendo dicho anillo de 5-6 miembros uno o más átomos de carbono, de uno a tres átomos de nitrógeno y hasta un átomo de oxígeno, o bien

- se seleccionan independientemente, del grupo que consiste en:

- 15
- H,
 - alquilo C_{1-30} ,
 - alqueno C_{2-30} , y
 - un anillo saturado o aromático de 5-6 miembros, que contiene uno o más átomos de carbono, hasta tres átomos de nitrógeno y hasta dos átomos de oxígeno, estando dicho anillo opcionalmente sustituido con un alquilo C_{1-30} o con un alquilo C_{1-30} o con un hidroxilo o con un aciloxi C_{1-6} o condensado con un fenilo, en donde cada uno de dichos alquilo C_{1-30} y alqueno C_{2-30} (como grupo R^1 o R^2 o como un sustituyente sobre un grupo R^1 o R^2 que es un anillo saturado o aromático de 5-6 miembros) está, independientemente, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de:
- 20

- 25
- un anillo saturado o aromático de 5-6 miembros, que contiene uno o más átomos de carbono, hasta tres átomos de nitrógeno y hasta dos átomos de oxígeno,
 - un grupo hidroxilo,
 - un grupo alcoxi C_{1-10} , y
 - una amina de fórmula $-\text{NR}^3\text{R}^4$, en donde R^3 y R^4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H y alquilo C_{1-8} ,
- 30

" R , R'' , R''' , L, M, así como su conectividad son como se definen en cualquier realización del primer aspecto,

" m y n son como se definen en cualquier realización del primer aspecto,

" G es un enlazador que comprende un número p' de grupos hidroxilo sin reaccionar, y

" p' es de 0 a 200.

35 Aunque algunos de los compuestos de este otro aspecto están ya cubiertos por el primer aspecto de la presente invención y se describen en una fórmula Markush (I) (en el caso en que NHR^6R^7 es una amina secundaria, no siendo ni R^6 ni R^7 un átomo de hidrógeno) y en el caso en que NHR^6R^7 es una amina primaria, siendo R^6 o R^7

voluminosos (por ejemplo, teniendo el carbono en alfa con respecto al nitrógeno unido al menos a dos átomos de carbono), no se pueden describir otros compuestos obtenibles por reacción de una o más aminas de la fórmula general NHR^6R^7 con un derivado de benzofenona de la fórmula general (IX), en una fórmula general Markush. Este es el caso cuando NHR^6R^7 es una amina primaria (excepto las aminas voluminosas como se ha descrito antes) siendo cualquiera de R^6 o R^7 un átomo de hidrógeno. En este caso, el producto obtenido por la adición de NHR^6R^7 sobre un grupo (met)acrilato del derivado de benzofenona de la fórmula general (IX) todavía es, debido al hidrógeno activo remanente sobre la amina, propenso a reaccionar con un segundo grupo (met)acrilato (por ejemplo, que pertenece a un segundo derivado de benzofenona de la fórmula general (IX)). Esto empieza una reacción en cadena que puede conducir a la formación de oligómeros de estructuras complejas y a una distribución estructural. El producto resultante es, sin embargo, útil como un aglutinante fotorreactivo y posee las mismas ventajas que proporcionan los compuestos del primer aspecto de la presente invención.

Ejemplos de aminas secundarias NHR^6R^7 útiles pueden ser las aminas de la fórmula NHR^1R^2 descritas en el primer aspecto de la presente invención. Ejemplos de aminas primarias útiles de la fórmula NHR^6R^7 en donde o bien R^6 o bien R^7 es un átomo de hidrógeno son: metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, sec-butilamina, terc-butilamina, amilamina (pentilamina), hexilamina, 2-etilhexilamina, ciclohexilamina, octilamina, terc-octilamina, 3-morfolinopropilamina, dodecilamina, aminas grasas (tales como cocoamina), aminas grasas etoxiladas, monoetanolamina (2-aminoetanol), 2-metoxietilamina, 2-hidroxipropilamina, y mezclas de las mismas.

Las aminas primarias especialmente preferidas son monoetanolamina (2-aminoetanol), 2-etilhexilamina, octilamina y ciclohexilamina, y mezclas de las mismas.

Los ejemplos de aminas grasas son octilamina, 2-etilhexilamina, laurilamina, estearilamina, oleilamina, seboamina, cetilamina, N-tetradecilamina, cocoamina, di-cocoamina, amina de sebo hidrogenada, alquil (C_{16} y C_{18} -insaturado)-amina, alquil (C_{14-18})-amina, alquil (C_{16-22})-amina, alquil (C_{8-18} y C_{18} insaturado)-amina, alquil (C_{12-18})-amina, amina (de sebo dihidrogenada), dicocoaquilamina, dialquil (C_{14-18})-amina, dialquil (C_{12-18})-amina, dialquil (C_{16-22})-amina, N-trideciltridecanamina, N-metilestearilamina, diestearilamina, dialquil (C_{8-20})-amina, N-octadecilbencilamina, N-isopropiloctadecilamina, y N-hexadeciloctadecilamina, y mezclas de las mismas.

Las aminas grasas preferidas son cocoamina, di-cocoamina, octilamina, dodecilamina y 2-etilhexilamina, y mezclas de las mismas.

G puede ser un residuo de un compuesto polihidroxilado como se define en cualquiera de las realizaciones del primer aspecto de la presente invención.

En realizaciones, G puede tener como máximo 200 grupos hidroxilo, preferiblemente como máximo 150 grupos hidroxilo, más preferiblemente como máximo 100 grupos hidroxilo, todavía más preferiblemente como máximo 50 grupos hidroxilo, aún más preferiblemente como máximo 32 grupos hidroxilo, aún más preferiblemente como máximo 16 grupos hidroxilo, aún todavía más preferiblemente como máximo 12 grupos hidroxilo y lo más preferiblemente como máximo 6 grupos hidroxilo.

En realizaciones, el peso equivalente de los dobles enlaces acrílicos del compuesto según el primer aspecto de la presente invención, puede ser 1 meq/g o más, preferiblemente 2 meq/g o más, lo más preferiblemente 3 meq/g o más.

En realizaciones, el peso equivalente de los dobles enlaces acrílicos del compuesto según el primer aspecto de la presente invención, puede ser 11 meq/g o menos, preferiblemente 8 meq/g o menos, lo más preferiblemente 5 meq/g o menos.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a una mezcla que comprende un sinergista de amina, tal como un amino(met)acrilato, típicamente un aminoacrilato, y un compuesto según cualquier realización del primer aspecto o del segundo aspecto de la presente invención. En este aspecto, x es preferiblemente 0, puesto que ya se proporciona un sinergista de amina en la mezcla. Sin embargo, por supuesto x puede ser también diferente de 0 si se desea elevar el contenido de nitrógeno. El sinergista de amina utilizado en la mezcla también puede ser una o más de las aminas terciarias poliméricas descritas anteriormente. Posiblemente se utiliza una mezcla de al menos un amino(met)acrilato y al menos una de estas aminas terciarias poliméricas. Otros tipos de co-iniciadores que se pueden utilizar además de o en lugar de los anteriores incluyen: aminas terciarias alifáticas, aminas aromáticas y/o tioles.

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a una composición que comprende el compuesto o mezcla según cualquier realización de la presente invención. La composición puede ser, por ejemplo, una tinta, una composición de recubrimiento (por ejemplo, un barniz) o un adhesivo. Los compuestos del primero y segundo aspecto de la presente invención son particularmente útiles en una tinta para la impresión de envases de alimentos o en un barniz para el recubrimiento de envases de alimentos. Los compuestos de la presente invención que tienen la capacidad de integrar de forma covalente una red de (met)acrilato después del curado, las composiciones a base de (met)acrilato que comprenden dichos compuestos, son particularmente seguros para uso en el envasado de alimentos, en donde se debe evitar la migración.

(met)acrilación de un primer tipo, y, opcionalmente, 5) una amina primaria o secundaria de la fórmula general NHR^6R^7 o una amina terciaria $\text{Q}'\text{-NR}^1\text{R}^2$. Se pueden utilizar también combinaciones de diferentes aminas (por ejemplo, algunas de la fórmula NHR^6R^7 y algunas de la fórmula $\text{Q}'\text{-NR}^1\text{R}^2$).

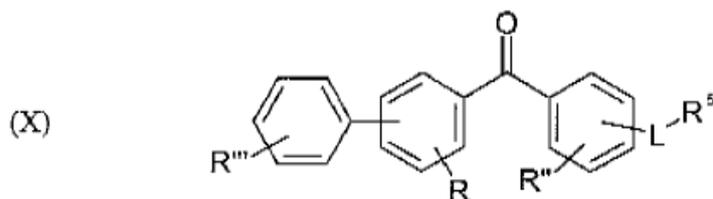
5 El enlazador que comprende de 2 a 400 grupos hidroxilo puede ser un compuesto polihidroxilado tal como se define en cualquier realización del primer aspecto de la presente invención.

Q' puede comprender, por ejemplo, un ácido carboxílico, un ácido carboxílico activado o un grupo éster transesterificable.

10 Q' se puede seleccionar, por ejemplo, de la lista que consiste en los siguientes grupos: un alquilo C_{1-8} lineal o ramificado, un alquilo cíclico C_{4-10} opcionalmente sustituido con un alquilo C_{1-4} lineal o ramificado, y un grupo fenilo opcionalmente sustituido con un alquilo C_{1-4} lineal o ramificado, en donde dichos grupos están sustituidos con uno o más grupos de ácido carboxílico, ácido carboxílico activado o éster carboxílico transesterificable.

Esto permite que el grupo ácido o éster carboxílico de Q' forme un éster con un hidroxilo del enlazador G. Por ejemplo, Q' puede ser $\text{HO-C(O)(CH}_2)_2\text{-}$ o puede ser $\text{CH}_3\text{-OC(O)-C}_6\text{H}_5\text{-}$ o puede ser $\text{HO-C(O)C}_6\text{H}_5\text{-}$.

El derivado de benzofenona sustituido con fenilo puede tener la siguiente fórmula general (X):



20 en donde L, R, R'' y R''' , así como su conectividad son como se han definido antes para el compuesto del primer aspecto de la presente invención y en donde R^5 es un grupo reactivo capaz de reaccionar con un grupo hidroxilo para formar por ejemplo un éster. Este grupo puede ser por ejemplo un grupo de ácido carboxílico o un grupo de ácido carboxílico modificado capaz de reaccionar con un grupo hidroxilo para formar un éster. Los ejemplos de grupos carboxílicos modificados son grupos carboxilato de metilo y ácido carboxílico activado tales como un grupo haluro de acilo (por ejemplo, un grupo cloruro de acilo o bromuro de acilo) o un grupo anhídrido. La conectividad del fenilo que lleva el grupo R''' puede ser como se ha definido anteriormente para el compuesto del primer aspecto de la presente invención.

El derivado de benzofenona sustituido con fenilo puede ser, por ejemplo, ácido 2-(4-fenilbenzoil)benzoico.

25 La preparación de ácido 2-(4-fenilbenzoil)benzoico está descrita, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos. N° 1814145 a partir de anhídrido ftálico y bifenilo.

30 El enlazador que comprende grupos reactivos capaces de reaccionar con un grupo de ácido carboxílico o con un grupo de ácido carboxílico activado para formar un éster, puede ser un compuesto polihidroxilado tal como se ha definido anteriormente o un compuesto polihidroxilado cuyos grupos hidroxilo han sido modificados en otros grupos reactivos capaces de reaccionar con un ácido carboxílico o un ácido carboxílico activado para formar un éster (como también se ha definido anteriormente).

En una realización, el derivado de benzofenona sustituido con fenilo se puede hacer reaccionar en primer lugar con dicho enlazador, y en una segunda etapa con dicho compuesto de (met)acrilación de un segundo tipo.

35 Alternativamente, el derivado de benzofenona sustituido con fenilo y el compuesto de (met)acrilación del segundo tipo se pueden hacer reaccionar junto con el enlazador.

Alternativamente, el compuesto de (met)acrilación del segundo tipo se puede hacer reaccionar en primer lugar con dicho enlazador, y en una segunda etapa, el producto de reacción de la primera etapa se hace reaccionar después con un derivado de benzofenona sustituido con fenilo como se ha descrito antes.

40 En realizaciones, el derivado de benzofenona sustituido con fenilo se puede hacer reaccionar con los grupos reactivos (por ejemplo, grupos hidroxilos) del enlazador (por ejemplo, compuesto polihidroxilado) mediante una reacción de esterificación con relaciones de equivalentes de 0,05:1 o más, preferiblemente de 0,1:1 o más y lo más preferiblemente de 0,2:1 o más.

45 En realizaciones, el derivado de benzofenona sustituido con fenilo se puede hacer reaccionar con los grupos reactivos (por ejemplo, grupos hidroxilos) del enlazador (compuesto polihidroxilado) mediante una reacción de esterificación con relaciones de equivalentes de 0,95:1 o menos, preferiblemente de 0,75:1 o menos y lo más preferiblemente de 0,5:1 o menos.

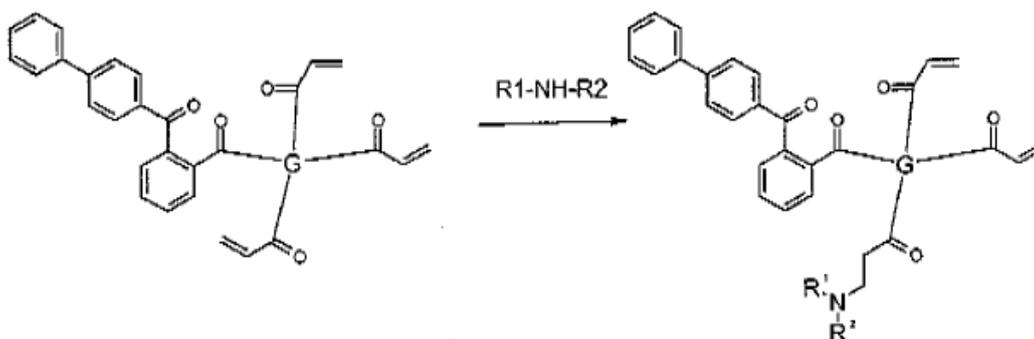
Después de la reacción entre el derivado de benzofenona sustituido con fenilo y el enlazador, se pueden hacer reaccionar además los grupos reactivos residuales sobre el enlazador (por ejemplo, grupos hidroxilo) parcial o totalmente con un compuesto de (met)acrilación del segundo tipo.

5 En una realización, el procedimiento puede comprender además hacer reaccionar el producto de reacción del enlazador, el derivado de benzofenona sustituido con fenilo y un compuesto de (met)acrilación, con al menos una amina de la fórmula general NHR^6R^7 o $\text{Q}'\text{-NR}^1\text{R}^2$, obteniendo de este modo un aglutinante amino fotorreactivo. Se pueden utilizar también combinaciones de diferentes aminas (por ejemplo, algunas de la fórmula NHR^6R^7 y algunas de la fórmula $\text{Q}'\text{-NR}^1\text{R}^2$).

10 Cuando al menos se hace reaccionar una amina primaria y/o al menos una amina secundaria, preferiblemente se hace reaccionar después de que la benzofenona sustituida con fenilo, el compuesto de (met)acrilación del segundo tipo y el enlazador, han reaccionado juntos.

15 En una realización de la presente invención, el aglutinante amino fotorreactivo se puede obtener mediante la reacción de al menos una amina primaria y/o al menos una amina secundaria con parte de las insaturaciones (met)acrílicas del aglutinante fotorreactivo. Es ventajoso mantener al menos una insaturación (met)acrílica sin reaccionar con el fin de asegurar que el aglutinante amino fotorreactivo obtenido tiene al menos una insaturación (met)acrílica para la integración futura en una red de (met)acrilato.

20 En una realización de la presente invención, el aglutinante amino fotorreactivo se puede preparar realizando una adición de Aza-Michael de al menos una amina primaria y/o al menos una amina secundaria a una función (met)acrilato de los aglutinantes fotorreactivos. A continuación, se muestra un ejemplo de la preparación de aglutinante amino fotorreactivo:



Las aminas utilizadas para preparar los "aglutinantes amino fotorreactivos" de la presente invención generalmente se seleccionan de aminas primarias ($\text{R}^1\text{-NH}_2$) y/o aminas secundarias ($\text{R}^1\text{-NH-R}_2$) como se describe en el primero y segundo aspecto de la presente invención.

25 En una realización, el aglutinante amino fotorreactivo se puede preparar por una reacción de adición de al menos una amina primaria y/o al menos una amina secundaria a enlaces dobles (met)acrílicos con una relación de equivalentes amina:dobles enlaces (met)acrílicos de 0,05:1 o más, preferiblemente 0,1:1 o más y lo más preferiblemente 0,2:1 o más.

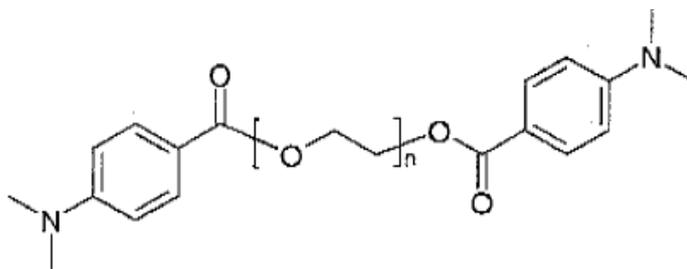
30 En una realización, el aglutinante amino fotorreactivo se puede preparar mediante una reacción de adición de al menos una amina primaria y/o al menos una amina secundaria a enlaces dobles (met)acrílicos con una relación de equivalentes amina:dobles enlaces (met)acrílicos de 0,95:1 o menos, preferiblemente 0,75:1 o menos y lo más preferiblemente 0,5:1 o menos.

35 En una realización, el aglutinante amino fotorreactivo se puede preparar mediante una reacción de esterificación o transesterificación entre a) una amina terciaria que lleva grupos reactivos capaces de reaccionar con un hidroxilo para formar, por ejemplo, un éster (por ejemplo, grupos de ácido carboxílico o los ésteres correspondientes), y b) grupos hidroxilo en el enlazador G.

40 Los ejemplos de aminas terciarias que pueden ser utilizadas son aminas terciarias poliméricas. Por "polimérico" se entiende que el peso molecular medio numérico (M_n) de la amina terciaria polimérica es preferiblemente de 400 g/mol o más, más preferiblemente de 500 g/mol o más y lo más preferiblemente de 600 g/mol o más. Típicamente, el peso molecular de estos compuestos es como máximo 5000 g/mol, más preferiblemente como máximo 3000 g/mol y lo más preferiblemente como máximo 2000 g/mol.

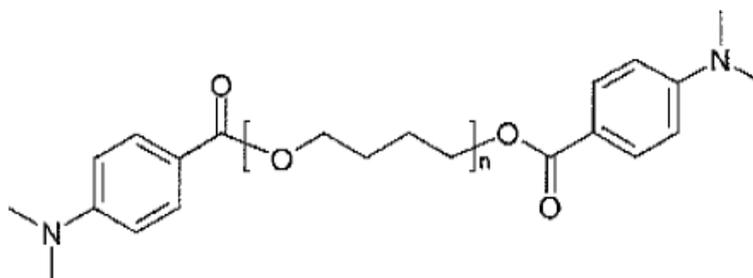
Un ejemplo de aminas terciarias poliméricas adecuadas en esta categoría: ésteres de aminobenzoato de dialquilo y más en particular ésteres dimetilaminobenzoato como se describen por ejemplo en el documento US5905164. Se pueden utilizar, tanto monoaminas como diaminas, posiblemente una mezcla de ambas.

Un ejemplo de un compuesto de diamina adecuado en esta categoría es polietilenglicol bis(p-dimetil aminobenzoato) como se describe en el documento US 5,905,164



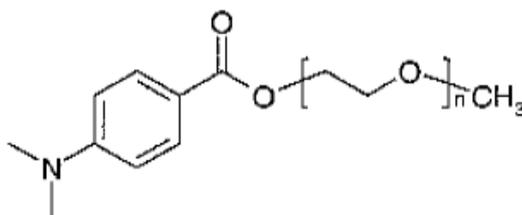
5 Estos compuestos existen típicamente en una mezcla como se describe en el documento US 5905164 p10, con n típicamente en el intervalo de 2 a 110, más preferiblemente de 4 a 61, lo más preferiblemente de 7 a 40.

Otro ejemplo de un compuesto de diamina adecuado en esta categoría es politetrahidrofurano bis(p-dimetil aminobenzoato)



con n típicamente en el intervalo de 2 a 65, más preferiblemente de 3 a 40, más preferiblemente de 4 a 25.

10 Un ejemplo de un compuesto de monoamina adecuado en esta categoría es el 4-N,N'-dimetilaminobenzoil polietilenglicol monometil éter como se describe en el documento US 5,905,164



con n típicamente en el intervalo de 2 a 110, más preferiblemente de 4 a 61, lo más preferiblemente de 7 a 40.

15 Los compuestos particularmente preferidos en esta categoría son Omnipol ASA de IGM (un poli(etilenglicol) bis(p-dimetilamino benzoato) con un peso molecular medio numérico de 488-532 g/mol), ESACURE™ A198 de Lamberti & Speedcure 7040 de Lambson (amina polimérica (mezcla 4 + 2) peso molecular medio numérico de 1060 g/mol).

En una realización, la amina o aminas se pueden añadir en una cantidad tal que el producto de reacción tenga un contenido en nitrógeno de 0,1 % en peso o más, preferiblemente 0,2 % en peso o más y lo más preferiblemente 0,3 % en peso o más.

20 En una realización, la amina o aminas se pueden añadir en una cantidad tal que el producto de reacción tenga un contenido en nitrógeno de 10 % en peso o menos, preferiblemente 5 % en peso o menos y lo más preferiblemente 3 % en peso o menos.

25 En una realización, el contenido (met)acrílico residual en el aglutinante amino fotorreactivo (por ejemplo, después de la reacción de la amina o aminas con el aglutinante fotorreactivo) es de 0,5 meq/g o más, preferiblemente 1 meq/g o más, lo más preferiblemente 2 meq/g o más.

En una realización, el contenido (met)acrílico residual en el aglutinante amino fotorreactivo (por ejemplo, después de la reacción de la amina o aminas con el aglutinante fotorreactivo) es de 10 meq/g o menos, preferiblemente 8 meq/g o menos, lo más preferiblemente 5 meq/g o menos.

5 En realizaciones en las que la amina primaria o secundaria es una amina aromática, se utiliza preferiblemente un catalizador apropiado para promover la adición de Aza-Michael. Por ejemplo, el catalizador se puede seleccionar de ácidos o bases de Brønsted o Lewis, trinitrato de itrio hexahidrato ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), líquidos iónicos, arcillas y otros catalizadores descritos en Tetrahedron Letters 47 (2006) 7723-7726 y Catalysis Communications 9 (2008) 1189-1195 o ácido acético glacial como se describe en el documento WO 2011/117591 A2 (Sun Chemical). Esto es ventajoso ya que permite obtener un buen rendimiento a pesar de la nucleofilicidad más baja de las aminas aromáticas en comparación con las alquil o alquenil aminas.

También, otro aspecto de la invención se refiere a productos que se pueden obtener por un procedimiento según la invención.

10 Descripción de realizaciones ilustrativas

La presente invención se describirá con respecto a realizaciones particulares, pero la invención no se limita a ellas.

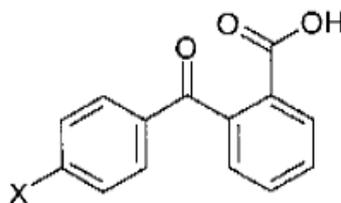
Ejemplo 1: Procedimiento general para la síntesis de un compuesto PI 1 (de la fórmula general XII) y de los compuestos comparativos PI 2 y PI 3

15 A un recipiente de reacción de doble camisa de 1 litro conectado a un baño de aceite y equipado con un agitador, se añadieron 100 g de compuesto polihidroxiado 4631 (compuesto polihidroxiado disponible comercialmente de Perstorp); "a" g de ácido acrílico; "b" g de ácido paratoluenosulfónico; "c" g de benzofenona sustituida con carboxi "d"; 1000 ppm de un inhibidor de tipo fosfito; 600 ppm de un inhibidor de tipo hidroquinona; 1250 ppm de un inhibidor de tipo cobre y 116 g de tolueno. La mezcla de reacción se agitó y se calentó a reflujo hasta que no destiló más agua. La mezcla de reacción se enfrió a 60 °C y se diluyó con 39 g de tolueno. La mezcla de reacción se lavó 3
20 veces con una solución acuosa (15 % en peso) de sulfato de sodio. Se eliminó el agua por destilación azeotrópica a presión reducida. Una vez que no destiló más agua, se filtró la mezcla orgánica a 50 °C y se eliminó el tolueno por destilación a presión reducida.

La siguiente tabla muestra los valores de los parámetros "a", "b", "c" y "d".

	PI 1 (ej. 1.1)	PI 2 (ej. 1.2 comparativo)	PI 3 (ej. 1.3 comparativo)
"a"	86	86	66
"b"	5	5	4
"c"	85	89	73
"d"	Ácido 2-(4-fenilbenzoil)benzoico	Ácido 2-(4-fenoxibenzoil)benzoico	Ácido 2-(4-clorobenzoil)benzoico

25 Precursores:



Precursor de ácido 2-(4-fenilbenzoil)benzoico (ejemplo 1.1): X = fenilo

Precursor de ácido 2-(4-fenoxibenzoil)benzoico (ejemplo comparativo 1.2): X = fenoxi

Precursor de ácido 2-(4-clorobenzoil)benzoico (ejemplo comparativo 1.3): X = Cl

30 Ejemplo 2: Formulación de barnices de sobreimpresión (OPV)

Se prepararon formulaciones de barnices de sobreimpresión mezclando el aglutinante fotorreactivo (PI1/PI2/PI3) con el monómero EBECRYL LEO™ 10501 y el sinergista amino Ebecryl LEO™ 10552 (disponible de Cytec). Se prepararon películas curadas (capa de 4 μm) utilizando un aplicador de barra y el curado por UV (120 W/cm).

Ej.	Aglutinante fotorreactivo % en peso	Monómero % en peso	Sinergista de amina % en peso	Viscosidad de la formulación OPV mPa.s @ 25 °C
OPV3 (comp.)	15 % de PI 3	25	60	340
OPV1	15 % de PI 1	25	60	440
OPV2 (comp.)	15 % de PI 2	25	60	460

Ejemplo 3: Evaluación de los resultados del curado en los OPV preparados en el ejemplo 2.

Formulación curada en atmósfera de nitrógeno a 4 µm	Velocidad de curado por "Prueba del grafito" (curado de superficie) bajo nitrógeno	Velocidad de curado por "Prueba del grafito" (curado de superficie) bajo aire	Frotamientos dobles con acetona (evaluación del curado completo) (después de 1 y 5 pases a 60 m/min)				
			Nitrógeno		Aire		
			1x	5x		1x	5x
	m/min	m/min					
OPV 3 (comp.)	30	10	30	80		1	60
OPV1	> 80	30	15	60		4	60
OPV2 (comp.)	50	10	8	40		0	12

- 5 Se evaluó la reactividad UV mediante la "prueba del grafito" (cuanto mayor es el número, mayor es la reactividad de superficie) y la prueba de frotamientos dobles con acetona (cuanto mayor es el número, mayor es la reactividad de curado de profundidad).

Prueba del grafito: Esta prueba se realiza poniendo algo de grafito sobre la superficie recubierta, seguido por el roce de dicha superficie con un trozo de algodón. Si no permanece ninguna mancha negra en la superficie, la superficie se considera curada.

"10 m/min" significa que fue necesario el curado a 10 m/min para pasar la prueba del grafito.

Prueba de frotamientos dobles con acetona: Los frotamientos se hacen con un trozo de trapo de algodón saturado con acetona; un frotamiento doble es igual a una carrera hacia delante y hacia atrás sobre la superficie recubierta. El número reportado es el número de frotamientos dobles requeridos para romper el recubrimiento. "60" significa que son necesarios 60 frotamientos dobles para romper el recubrimiento.

La formulación copolimerizable (OPV 1) basada en el aglutinante fotorreactivo basado en el precursor de ácido 2-(4-fenilbenzoil)benzoico (PI 1) según una realización de la presente invención, muestra significativamente mejor curado de superficie (en atmósfera de aire y de nitrógeno) que las formulaciones OPV 3 (comparativa) y OPV 2 (comparativa) basadas en el precursor de ácido 2-(4-clorobenzoil benzoico) (PI3) y basadas en el precursor de ácido 2-(4-fenoxibenzoil)benzoico (PI2).

La reactividad del curado total evaluada por el número de frotamientos dobles con acetona ilustra que la formulación copolimerizable (OPV 1) basada en un aglutinante fotorreactivo según la presente invención PI 1, tiene una reactividad de curado completo en el mismo orden de magnitud que las formulaciones OPV 3 y significativamente más alta que las OPV 2 (en atmósfera de nitrógeno y de aire).

Con la misma dosis de UV, se espera que la mayor fotorreactividad de PI 1 sobre PI 2 y PI 3 dé lugar a un nivel de migración significativamente menor de una película curada basada en OPV 1 que el de las películas curadas basadas en OPV 3 (comparativa) y OPV 2 (comparativa).

Estas pruebas demuestran la ventaja de una benzofenona sustituida con un grupo fenilo en comparación con otros derivados de la benzofenona, tales como los sustituidos con un grupo cloro o un grupo fenoxi.

Ejemplo 4: Evaluación de la fotorreactividad de tintas Flexo (FI) según una realización de la presente invención.

	FI 3 (comp.)	FI 1	FI 2 (comp.)
	% en peso	% en peso	% en peso
Pasta de pigmento magenta basada en EBECRYL® 452	35	35	35
Aglutinante fotorreactivo PI 1		26	
Aglutinante fotorreactivo PI 2			29
Aglutinante fotorreactivo PI 3	30		
EBECRYL LEO™ 10501	5	9	6
EBECRYL LEO™ 10551	30	30	30
Libre de halógeno	No	Sí	Sí
Velocidad de curado a 120 W/cm (m/min) en atmósfera de aire	20	20	10
Velocidad de curado a 120 W/cm (m/min) en atmósfera de nitrógeno	> 80	> 80	50

5 La formulación copolimerizable (FI 1) basada en un aglutinante fotorreactivo según una realización de la presente invención PI 1 muestra una velocidad de curado en atmósfera de aire y de nitrógeno significativamente mejor que la formulación FI 2 (comparativa) y una velocidad de curado similar que la formulación FI 3 (comparativa). El aglutinante fotorreactivo PI 1 tiene la ventaja sobre PI 3 de estar libre de halógenos mientras que PI 3 contiene cloro. Las formulaciones libres de halógenos son altamente preferidas para aplicaciones de envasado de alimentos.

10 Con la misma dosis de UV, se espera que la fotorreactividad de PI 1 significativamente más alta que la de PI 2 dará lugar a un nivel de migración significativamente más bajo para las películas curadas hechas de FI 1 sobre las hechas de FI 2 (comparativa).

Ejemplo 5: Preparación de un compuesto PI 4 según una realización de la presente invención en donde x = 1: Reacción de una amina primaria o secundaria con un compuesto polihidroxiado de benzofenona sustituido con carboxi acrilado

15 Se añadieron 1,65 g de dietilamina (amina secundaria) a 20 g del compuesto polihidroxiado de benzofenona sustituido con carboxi acrilado (véase el ejemplo 1.1), se homogeneizó y se calentó a 40 °C durante 24 horas.

Ejemplo 6: Evaluación de la fotorreactividad del compuesto PI 4:

	OPV 4	(OPV 5
	% en peso	% en peso
EBECRYL LEO™ 10501	70	70
PI 4	30	
PI 1		30
Prueba del grafito m/min bajo aire, 4 micras	10	<1
Prueba de ADR 60 m/min (1 x) bajo aire, 4 micras	4	0
Prueba de ADR 60 m/min (5x) bajo aire, 4 micras	30	1
ADR: frotamientos dobles con acetona		

La fotorreactividad de la formulación basada en el aglutinante fotorreactivo PI 1 que ha reaccionado con el sinergista de amina 1 (aducto de dietilamina) (PI 4) es significativamente más alta que la fotorreactividad de una formulación

basada en el aglutinante fotorreactivo sin el sinergista de amina precursor de ácido (2-(4-fenilbenzoil)benzoico PI 1) (OPV 5).

Esto demuestra que el sinergista de amina mantiene su papel de co-iniciador a pesar de estar unido covalentemente al PI.

- 5 Ejemplo 7: Evaluación de la fotorreactividad del compuesto PI 4 en comparación con los fotoiniciadores poliméricos comercialmente disponibles.

Omnipol BP es un fotoiniciador de benzofenona difuncional diseñado específicamente para su uso en tintas y recubrimientos que requieren una baja migración y una baja volatilidad. Es especialmente adecuado para uso, en combinación con sinergistas de amina, en recubrimientos no pigmentados como una alternativa a la benzofenona. Su estructura química es di-éster de carboximetoxi-benzofenona y politetrametilenglicol 250; peso molecular 730; CAS 515136-48-8

- 10

Omnipol 910 es un tipo de fotoiniciador con alta actividad, buena compatibilidad, bajo olor y migración, y con baja liberación de fragmentos después del curado. Está diseñado específicamente para su uso en tintas y recubrimientos que requieren baja migración y bajos compuestos volátiles. Su estructura química es polietilenglicol di(β-4[4-(2-dimetilamino-2-bencil) butanoilfenil]piperazina) propionato, peso molecular 1032; CAS 886463-10-1

- 15

Se prepararon las siguientes formulaciones y se evaluó su velocidad de curado mediante la película de curado a 1,5 g/m² bajo aire usando una lámpara UV de 120 W/cm. La prueba del grafito (m/min) da la velocidad a la que se obtiene una impresión libre de mancha; cuanto más alta, más reactiva. La dosis total de energía (mJ/cm²) es la energía necesaria para tener una impresión libre de manchas; cuanto más baja, más reactiva.

	F14 (comp.)	F15	F16 (comp.)	F17	F18 (comp.)	F19	F110 (comp.)	F111
EBECRYL452	26,5	26,5	18,9	18,9	19	19		
EBECRYLLEO 10601							10,8	10,8
EBECRYLLEO 10501							13,5	13,5
ADDITOL S 130	0,4	0,4	0,35	0,35	0,35	0,35	0,45	0,45
Solspers 39000 (Lubrizol)	0,8	0,8	1,75	1,75	1,3	1,3	2,25	2,25
Solsperse 22000 (Lubrizol)	0,3	0,3						
Solsperse 5000 (Lubrizol)					0,35	0,35		
DGR amarillo (Clariant)	12	12						
Pigmento magenta 4 BY (SUN)			14	14				
Pigmento Cyan GLO (Ciba-BASF)					14	14		
Negro especial 250 (Evonik)							18	18
EBECRYL 570	10	10	10	5	10	5	5	
EBECRYLLEO 10501	10	20	15	30	15	30	10	25
EBECRYLLEO 10551	30	-	30	-	30	-	30	
Ominpol BP (IGM)	5		5		5		5	
Omnipol 910 (IGM)	5		5		5		5	
PI 4		30		30		30		30
	100	100	100	100	100	100	100	100
Velocidad de curado- bajo aire - película de 1,5 g/m ² -120 W/cm								
Prueba del grafito (m/min)	10	30	20	40	20	45	20	50
Dosis total de energía (mJ/cm ²)	700	260	400	180	400	160	400	140

La fotorreactividad del compuesto PI 4 se comparó con una mezcla de los dos fotoiniciadores poliméricos Omnipol BP y 910 en tintas flexográficas (4 colores de proceso). En general, una adición de 30 % en peso de compuesto de PI 4 conduce a una reactividad más alta que los ejemplos comparativos que utilizan en su lugar fotoiniciadores comerciales.

- 5 Ejemplo 8: Preparación de un compuesto PI 5 según una realización de la presente invención: reacción de una amina primaria (octilamina) y secundaria (dibutilamina) con un compuesto PI 1 polihidroxilado de benzofenona sustituido con carboxi acrilado

10 Se añadieron 45,8 g de dibutilamina (amina secundaria) y 30,5 g de octilamina (amina primaria) a 750 g del compuesto polihidroxilado de benzofenona sustituido con carboxi acrilato (PI 1, véase el ejemplo 1.1), se homogeneizó y se calentó a 40 °C durante 24 horas. El contenido de nitrógeno es 1 % en peso.

Ejemplo 9: Ejemplos de formulaciones adecuadas para aplicaciones de tinta litográfica.

15 Los siguientes ejemplos FI 12-13-14 son ejemplos de formulaciones basadas en el aglutinante fotorreactivo PI1 mezclado con aminas poliméricas. Los ejemplos FI 15 son ejemplos de formulaciones basados en el aglutinante fotorreactivo PI 5 (PI1 que ha reaccionado con dibutilamina y octilamina). Estas formulaciones son adecuadas para aplicaciones de tintas litográficas (absorción de agua limitada y buena reactividad UV).

Formulaciones de tintas Negro offset

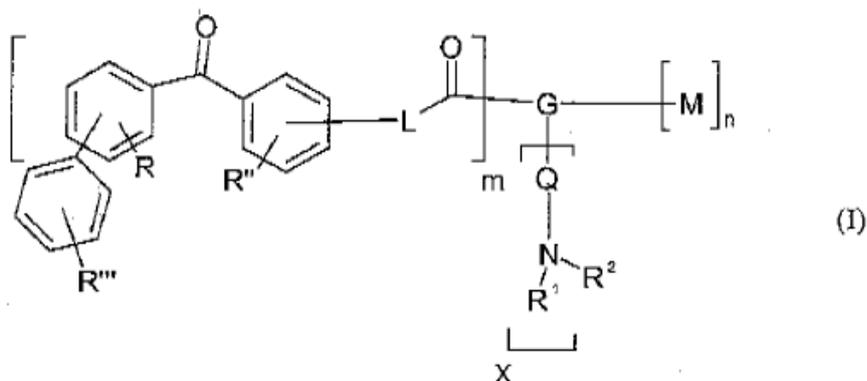
	FI 12	FI 13	FI 14	FI 15
EBECRYL570	45	40	45	40
EBECRYL40	4	9	4	9
Solsperse 39000	2	2	2	2
Additol S 130	1	1	1	1
Pigmento Negro Especial negro 250 (Evonik)	18	18	18	18
PI 1	25	25	25	
PI 5				30
Omnipol ASA	5			
ESACURE™ A 198		5		
Speedcure 7040			5	
Total	100	100	100	100
Visco 2,5 1/s a 25 °C	43	74,4	32	46,5
Visco 100 1/s	28,3	36,8	29,3	34
SI 2,5-100	1,5	2	1,1	1,4
Velocidad de curado a 120 W/cm (m/min) Prueba del grafito	30	35	25	35
Absorción de agua (punto de emulsión en %)	58	33	38	32

20 Prueba de absorción de agua en hidroscoPIO (TestPrint): el dispositivo consiste en tres rodillos: un rodillo pequeño de caucho – mide la adherencia de la película de tinta- y dos rodillos metálicos más grandes de temperatura controlada. Por encima de los dos rodillos de metal hay un espacio (depósito de tinta) en el que se insertan 10 g de tinta. Los lados del baño de tinta han sido sellados, de modo que toda la tinta y el agua están encerrados en él. La solución fuente se hace gotear sobre la tinta a una velocidad de 1,3 ml/min, utilizando un sistema de bombeo exacto, situado a dos puntos por encima del baño de tinta. La tinta y la solución fuente se fuerzan en forma conjunta a través de la abertura entre los rodillos, de modo que sufren un estrés de cizallamiento mutuo. Cuando empieza a aparecer un exceso de agua sobre la superficie de la tinta, la tinta está "saturada" con agua, lo que indica el punto de emulsión (expresado en %).

25

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto que tiene la fórmula general (I),

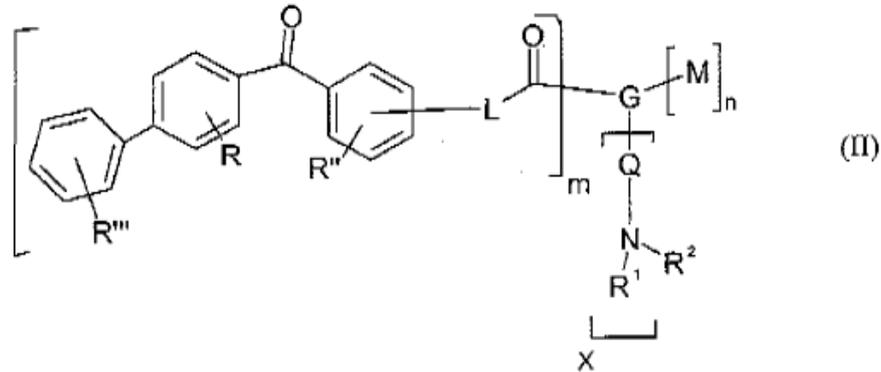


en donde:

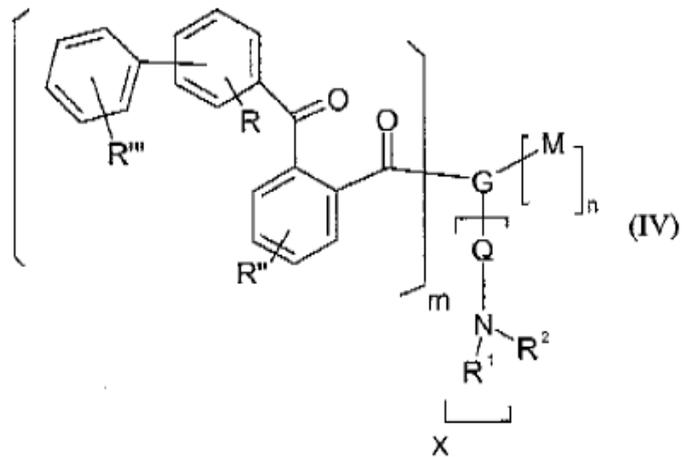
- 5 " M es un grupo que comprende un número z de grupos (met)acrilato igual al menos a uno,
- " L y Q son enlazadores,
- " G es un enlazador que comprende un número p de grupos hidroxilo que no han reaccionado comprendido entre 0 y 100,
- " R¹ y R², o bien:
- 10 • junto con el N al que están unidos, forman un anillo saturado o aromático de 5-6 miembros, opcionalmente condensado con un fenilo, conteniendo dicho anillo de 5-6 miembros uno o más átomos de carbono, de uno a tres átomos de nitrógeno y hasta un átomo de oxígeno, o bien
- se seleccionan independientemente del grupo que consiste en:
- 15 ▪ H,
- 15 ▪ alquilo C₁₋₃₀,
- 15 ▪ alqueno C₂₋₃₀, y
- 20 ▪ un anillo saturado o aromático de 5-6 miembros, que contiene uno o más átomos de carbono, hasta tres átomos de nitrógeno y hasta dos átomos de oxígeno, estando dicho anillo opcionalmente sustituido con un alquilo C₁₋₃₀ o con un alquilo C₁₋₃₀ o con un hidroxilo o con un aciloxi sustituido con alquilo C₁₋₆ o condensado con un fenilo,
- en donde cada uno de dichos grupos alquilo C₁₋₃₀ y alqueno C₂₋₃₀ está, independientemente, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de:
- 25 • un anillo saturado o aromático de 5-6 miembros, que contiene uno o más átomos de carbono, hasta tres átomos de nitrógeno y hasta dos átomos de oxígeno,
- 25 • un grupo hidroxilo,
- 25 • un grupo alcoxi C₁₋₁₀, y
- 25 • una amina de fórmula -NR³R⁴, en donde R³ y R⁴ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H y alquilo C₁₋₈, y
- " n es de 1 a 100,
- 30 " m es de 1 a 100,
- " x es de 1 a 100, y
- " R, R' y R'' se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo C₁₋₈, alcoxi C₁₋₁₀ y halógeno,

con la condición de que, si R^1 es un átomo de hidrógeno, entonces el átomo de carbono en R^2 directamente unido al nitrógeno debe estar unido al menos a dos átomos de carbono.

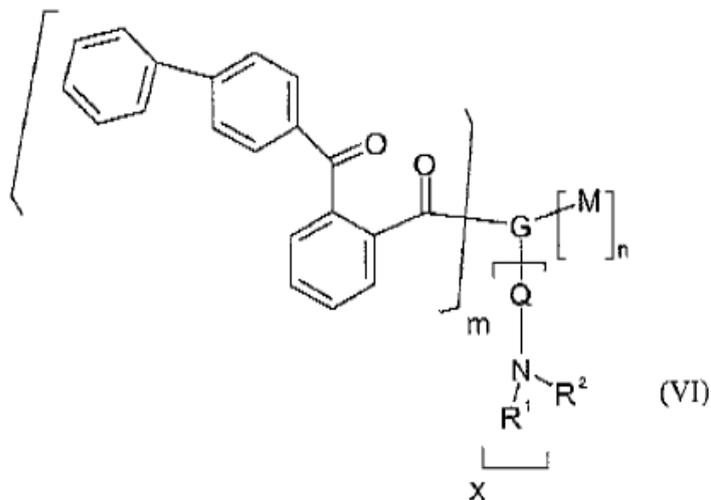
2. El compuesto según la reivindicación 1, que tiene la fórmula general (II)



5 3. El compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene la fórmula general (IV)



4. El compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene la fórmula general (VI)

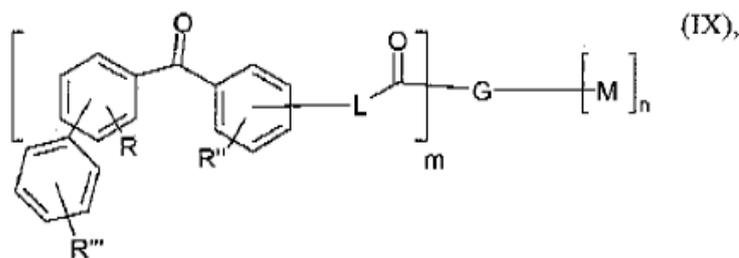


5. El compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde: Q es $-C(O)-(CH_2)_2-$.

10 6. El compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde:

- n y m son independientemente de 1 a 31, preferiblemente de 1 a 5, y
- x y p son independientemente de 0 a 30, preferiblemente de 0 a 4.

7. Un compuesto obtenido mediante la reacción de una o más aminas de la fórmula general NHR^6R^7 con un derivado de benzofenona de la siguiente fórmula general (IX)



en donde

5 - R^6 y R^7 , o bien:

- junto con el N al que están unidos forman un anillo saturado o aromático de 5-6 miembros, opcionalmente condensado con un fenilo, conteniendo dicho anillo de 5-6 miembros uno o más átomos de carbono, de uno a tres átomos de nitrógeno y hasta un átomo de oxígeno, o bien
- se seleccionan independientemente del grupo que consiste en:

- 10
- H,
 - alquilo C_{1-30} ,
 - alqueno C_{2-30} , y
 - un anillo saturado o aromático de 5-6 miembros, que contiene uno o más átomos de carbono, hasta tres átomos de nitrógeno y hasta dos átomos de oxígeno, estando dicho anillo opcionalmente sustituido con un alquilo C_{1-30} o con un alquilo C_{1-30} o con un hidroxilo o con un aciloxi sustituido con alquilo C_{1-6} o condensado con un fenilo,
- 15

en donde cada uno de dichos alquilo C_{1-30} y alqueno C_{2-30} está, independientemente, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de:

- 20
- un anillo saturado o aromático de 5-6 miembros, que contiene uno o más átomos de carbono, hasta tres átomos de nitrógeno y hasta dos átomos de oxígeno,
 - un grupo hidroxilo,
 - un grupo alcoxi C_{1-10} , y
 - una amina de fórmula $-\text{NR}^3\text{R}^4$, en donde R^3 y R^4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H y alquilo C_{1-8} ,

- 25
- R , R'' y R''' se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo C_{1-8} , alcoxi C_{1-10} y halógeno,
 - M es un grupo que comprende un número z de grupos (met)acrilato igual a al menos uno,
 - L es un enlazador,
 - G es un enlazador que comprende un número p' de grupos hidroxilo sin reaccionar,
- 30
- n es de 1 a 100,
 - m es de 1 a 100, y
 - p' es de 0 a 200.

8. El compuesto según la reivindicación 7, en donde la amina NHR^6R^7 se selecciona de la lista que consiste en metilamina, etilamina, propilamina, n-butilamina, sec-butilamina, pentilamina, hexilamina, 2-etilhexilamina, ciclohexilamina, octilamina, terc-octilamina, 3-morfolinopropilamina, dodecilamina, aminas grasas, aminas grasas etoxiladas, monoetanolamina, anilina, N-alquilanilina, 4-aminofenol, etil-4-aminobenzoato, dicocoamina, dietilamina, dietanolamina, dipropilamina, dibutilamina, 2-(metilamino)etanol, 2-metoxietilamina, bis(2-hidroxiopropilamina), dihexilamina, diisopropilamina, 1-metilpiperazina, 4-metilpiperidina, morfolina, piperidina, Bis(2-etilhexil)amina, 2-

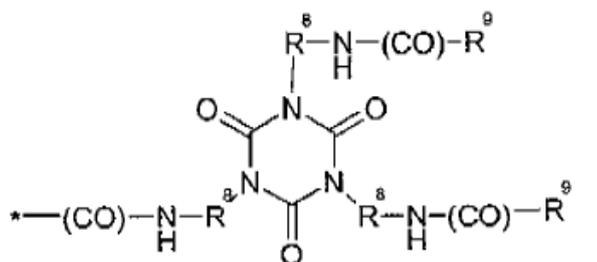
35

hidroxipropilamina, N-bencilmetilamina, dipentilamina, 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina, dicitclohexilamina y/o dioctilamina.

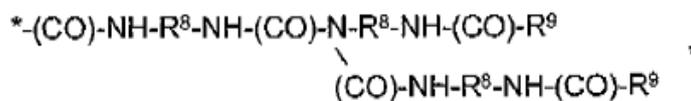
5 **9.** El compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde L se selecciona de la lista que consiste en un enlace sencillo, un grupo de fórmula general -OY- o un grupo de fórmula general -w-O(CO)-J- en donde Y y J se seleccionan del grupo que consiste en alquileo C₁₋₃ y alcoxi C₁₋₃ alquileo C₁₋₃, y en donde w se selecciona del grupo que consiste en alquileo C₁₋₃.

10. El compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde M se selecciona independientemente de la lista que consiste en:

- o $^{*}-(CO)-CA=CH_2$,
- 10 o $^{*}-(CO)-NH-R^8-NH(CO)-R^9$,



o



- 15 - R⁹ es un grupo que comprende al menos un grupo (met)acrilato y el residuo de un grupo reactivo capaz de reaccionar con un isocianato,
- R⁸ es un grupo hidrocarbonado divalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y
- A es H o CH₃

En donde el símbolo "*" indica el punto de unión del grupo a un átomo de oxígeno en el enlazador G.

20 **11.** El compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde M es el residuo de ácido (met)acrílico, preferiblemente de ácido acrílico.

12. Una mezcla que comprende un sinergista de amina y un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

13. La mezcla de la reivindicación 12, en donde el sinergista de amina se selecciona del grupo que consiste en amino(met)acrilatos y/o ésteres de dimetilaminobenzoato.

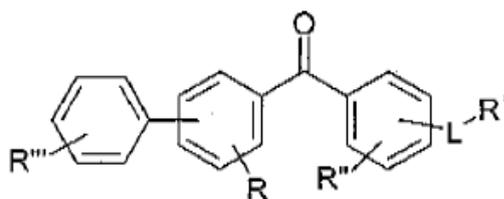
25 **14.** Una tinta, una composición de recubrimiento o un adhesivo que comprenden el compuesto o mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

15. Un sustrato sobre el cual se ha aplicado la tinta, la composición de recubrimiento o el adhesivo de la reivindicación 14.

30 **16.** Un sustrato según la reivindicación 15, que es un envase de alimentos impreso con la tinta o composición de recubrimiento según la reivindicación 14.

17. Un procedimiento para la síntesis de un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende hacer reaccionar:

- a) un derivado de benzofenona de la siguiente fórmula general



b) un enlazador que comprende de 2 a 400 grupos hidroxilo,

c1) un compuesto de (met)acrilación que comprende al menos un grupo (met)acrilato y al **menos un** grupo reactivo capaz de reaccionar con un grupo hidroxilo, o

5 c2) un enlazador que **comprende al menos dos grupos reactivos capaces de reaccionar** con un hidroxilo, después un compuesto de (met)acrilación que comprende al menos un grupo (met)acrilato y al menos un hidroxilo, y opcionalmente

d) una amina de la fórmula general NHR^6R^7 o $\text{Q}'\text{-NR}^1\text{R}^2$ en la que Q' comprende un grupo reactivo capaz de reaccionar con un grupo hidroxilo, o una combinación de las mismas,

10 en donde:

- L es un enlazador,

- R⁵ es un grupo reactivo capaz de reaccionar con un grupo hidroxilo para formar un éster,

- R, R'' y R''' se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo C₁₋₈, alcoxi C₁₋₁₀ y halógeno,

15 - R¹, R², R⁶ y R⁷ de forma independiente, o bien:

- junto con el N al que están unidos forman un anillo saturado o aromático de 5 a 6 miembros opcionalmente condensado con un fenilo, conteniendo dicho anillo de 5-6 miembros uno o más átomos de carbono, de uno a tres átomos de nitrógeno y hasta un átomo de oxígeno, o

- se seleccionan independientemente del grupo que consiste en:

20 ▪ H,

 ▪ alquilo C₁₋₃₀,

 ▪ alqueno C₂₋₃₀, y

25 ▪ un anillo saturado o aromático de 5-6 miembros que contiene uno o más átomos de carbono, hasta tres átomos de nitrógeno y hasta dos átomos de oxígeno, estando dicho anillo opcionalmente sustituido con un alquilo C₁₋₃₀ o con un alquilo C₁₋₃₀ o con un hidroxilo o con un aciloxi sustituido con un alquilo C₁₋₆ o condensado con un fenilo,

en donde cada uno de dichos alquilo C₁₋₃₀ y alqueno C₂₋₃₀, están, independientemente, opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de:

30 ▪ un anillo saturado o aromático de 5-6 miembros, que contiene uno o más átomos de carbono, hasta tres átomos de nitrógeno y hasta dos átomos de oxígeno,

 ▪ un grupo hidroxilo,

 ▪ un grupo alcoxi C₁₋₁₀, y

 ▪ una amina de fórmula -NR³R⁴, en donde R³ y R⁴ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H y alquilo C₁₋₈,

35 con la condición de que, si R¹ es un átomo de hidrógeno, entonces el átomo de carbono en R² directamente unido al nitrógeno, debe estar unido al menos a dos átomos de carbono.