

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 599 609**

51 Int. Cl.:

C07C 323/22 (2006.01)

B05D 1/00 (2006.01)

C09D 129/12 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

C07C 49/84 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.06.2013 PCT/EP2013/061423**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2013 WO13182533**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.06.2013 E 13729281 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2858969**

54 Título: **Fotoiniciadores copolimerizables**

30 Prioridad:

08.06.2012 IT VA20120015

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

02.02.2017

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;

FLORIDI, GIOVANNI y

LI BASSI, GIUSEPPE

74 Agente/Representante:

TORNER LASALLE, Elisabet

ES 2 599 609 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

Fotoiniciadores copolimerizables

Campo técnico

5 La presente invención versa acerca de derivados de benzofenona copolimerizable que pueden ser utilizados como fotoiniciadores copolimerizables con compuestos insaturados etilénicamente, y acerca de composiciones polimerizables que comprenden los derivados de benzofenona. También se describen un procedimiento para recubrir un sustrato aplicando y fotopolimerizando la composición polimerizable y un procedimiento para preparar polímeros fotorreticulados.

Descripción de la invención

10 Los fotoiniciadores son moléculas que poseen un grupo funcional que, mediante una exposición a una radiación lumínica de longitud de onda apropiada, generan radicales que tienen capacidad de iniciar polimerizaciones. En general, se pueden subdividir los fotoiniciadores de UV en fotoiniciadores Norrish de tipo I y tipo II.

15 Los fotoiniciadores copolimerizables, tanto Norrish tipo I como tipo II, son una clase particular de fotoiniciadores que participan en que la reacción de polimerización que se convierten parte de la cadena polimérica, debido a la presencia en su estructura de un grupo insaturado polimerizable. Los fotoiniciadores copolimerizables tienen la ventaja de no ser extraídos de materiales que tengan propiedades disolventes con los que sean puestos en contacto. Por esta razón, se pueden utilizar fotoiniciadores copolimerizables en aplicaciones reguladas, por ejemplo en recubrimientos para envases alimentarios y farmacéuticos.

20 Una aplicación adicional de fotoiniciadores copolimerizables de Norrish tipo II es la fotorreticulación de polímeros, de prepolímeros y de oligómeros preparados mediante una polimerización convencional iniciada química o térmicamente del fotoiniciador copolimerizable y de otros monómeros insaturados. En esta aplicación el fotoiniciador copolimerizable ligado a la cadena polimérica mediante irradiación con luz UV-visible, genera radicales extrayendo un átomo de hidrógeno de un coiniador presente en la formulación o directamente de los componentes de la cadena polimérica. La reacción entre dos radicales genera enlaces covalentes entre las cadenas poliméricas (fotorreticulantes). Esta aplicación es particularmente útil cuando se requiere cambiar las características químicas y físicas de un recubrimiento aplicado, como la resistencia a los disolventes o la viscosidad del polímero, lo que puede ayudar a obtener propiedades adhesivas.

25 El documento CA 2024862, por ejemplo, describe el uso de fotoiniciadores copolimerizables de Norrish tipo II, tales como derivados acrililoiloxi de benzofenona, que son utilizados para preparar copolímeros acrílicos. Estos copolímeros, gracias a su viscosidad reducida, pueden ser aplicados fácilmente sobre distintos sustratos y reticulados, subsiguientemente, para producir polímeros de peso molecular elevado utilizados como adhesivos.

30 El documento US 2006/0142408 describe otros derivados copolimerizables de benzofenona utilizados en composiciones a base de adhesivos acrílicos curables con radiación UV.

35 El documento US 2011/0318595 documenta la preparación de prepolímeros acrílicos en dispersión acuosa obtenida copolimerizando 4-metacrililoiloxi benzofenona con otros monómeros acrílicos. Se pueden utilizar las dispersiones poliméricas, como pinturas o recubrimientos, que, tras una irradiación UV, se vuelven particularmente resistentes debido a la reticulación inducida por el fotoiniciador presente en el prepolímero.

40 En el Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium 48, 533-544 (1991) se describe la preparación de homo y copolímeros fotodegradables de derivados insaturados de benzofenona con estireno como comonómero.

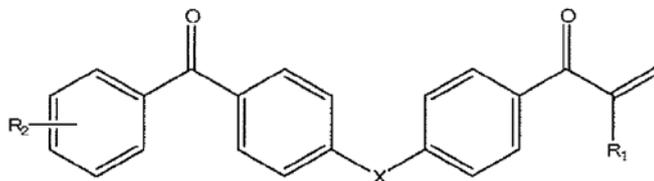
Las propiedades requeridas para los fotoiniciadores copolimerizables son una reactividad elevada de su grupo insaturado, para ser consumidos en la reacción de polimerización y, al mismo tiempo, una actividad elevada de fotoiniciación, especialmente en la longitud de onda cercana a la región visible del espectro.

45 Los inventores han descubierto ahora que se pueden obtener una reactividad y una actividad de fotoiniciación elevadas sustituyendo una benzofenona en la posición 4 con un grupo cromóforo que contiene el grupo insaturado copolimerizable.

50 Se pueden utilizar estos derivados copolimerizables insaturados de benzofenona como fotoiniciadores estándar en reacciones de fotopolimerización para diversas aplicaciones, tales como en el recubrimiento de envases alimentarios y farmacéuticos, o como agentes de fotorreticulación, si se copolimerizan química o térmicamente con compuestos insaturados etilénicamente apropiados e irradiados adicionalmente con luz UV-visible, para proporcionar recubrimientos y pinturas con una resistencia muy elevada, adhesivos de contacto, etc.

Descripción de la invención

Un objeto de la presente invención son las benzofenonas copolimerizables que tienen la fórmula I:



I

en la que

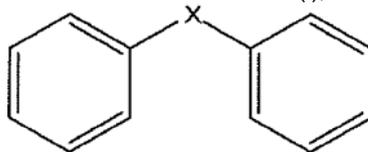
5 X es O, S o NR₃, y R₃ es H o alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado;

R₁ es H o metilo;

10 R₂ es H, halógeno, alcoxi C₁-C₁₀ lineal o ramificado, alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, alquiltio C₁-C₁₀ lineal o ramificado o un grupo NR₄R₅, siendo R₄ y R₅, independientemente, alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado.

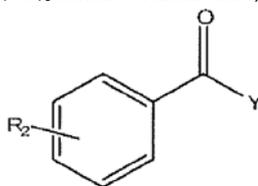
Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para preparar las benzofenonas copolimerizables de fórmula I que comprenden las siguientes etapas:

A) acilación de Friedel-Crafts de un compuesto de difenilo de fórmula (i),



(i)

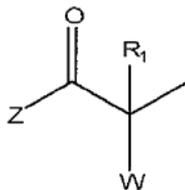
15 en la que X es S, O o NR₃ y R₃ es H o alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, con un haluro de benzoílo de fórmula (ii),



(ii)

20 en la que R₂ es H, halógeno, alcoxi C₁-C₁₀ lineal o ramificado, alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, alquiltio C₁-C₁₀ lineal o ramificado o un grupo NR₄R₅, en el que R₄ y R₅ son alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado independientemente, e Y es Cl o Br, siendo catalizada la acilación mediante un ácido de Lewis y estando comprendida la relación molar entre el compuesto de difenilo de fórmula (i) y el haluro de benzoílo de fórmula (ii) entre 1 y 1,1, para obtener un derivado de benzofenona;

B) acilación de Friedel-Crafts del derivado intermedio de benzofenona con un haluro alfa-halo acílico de fórmula (iii),



(iii)

25 en la que Z y W son independientemente Br o Cl y R₁ es H o metilo, estando comprendida la relación molar del derivado intermedio de benzofenona y el haluro alfa-halo acílico de fórmula (iii) entre 1 y 1,1;

C) deshidrohalogenación del producto de acilación obtenido de la etapa B) calentando o manteniendo la masa de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 40°C durante de 30 a 90 minutos y/o añadiendo cantidades adicionales de ácido de Lewis.

5 Un objeto adicional de la presente invención es una composición polimerizable que comprende desde 80 hasta 99,9 partes en peso, preferentemente desde 85 hasta 99 partes en peso y, más preferentemente, desde 88 hasta 90 partes en peso, de al menos un compuesto insaturado etilénicamente y desde 0,1 hasta 20 partes en peso, preferentemente desde 1 hasta 15 partes en peso y, más preferentemente, desde 2 hasta 10 partes en peso, de al menos una benzofenona copolimerizable de fórmula I.

10 Otro aspecto de la invención está dirigido a un procedimiento para recubrir un sustrato que comprende: a) aplicar sobre el sustrato la composición polimerizable descrita anteriormente en una cantidad tal que se obtenga, después de la fotopolimerización, un recubrimiento con un grosor comprendido entre 0,2 y 100 micrómetros; b) fotopolimerizar la composición polimerizable irradiando una fuente de luz con bandas de emisión en la región UV-visible.

15 Otro objeto adicional es un procedimiento para preparar un polímero fotorreticulado que comprende: a') preparar un polímero fotorreticulado mediante una polimerización radical iniciada química o térmicamente de la composición polimerizable descrita anteriormente; b') aplicar el polímero fotorreticulado sobre un sustrato; c') fotorreticular el polímero fotorreticulado con una fuente de luz con bandas de emisión en la región UV-visible.

Descripción detallada de la invención

20 Las benzofenonas copolimerizables preferidas de fórmula I son aquellas en las que X es O o S y R₂ es H, alquilo C₁-C₅ lineal o ramificado o alcoxi C₁-C₅ lineal o ramificado.

Las benzofenonas copolimerizables más preferentes de fórmula I son aquellas en las que X es O o S, R₁ es metilo y R₂ es H.

Se puede preparar la benzofenona copolimerizable de fórmula I según el procedimiento documentado anteriormente y detallado adicionalmente más abajo en la presente memoria.

25 La acilación de Friedel Crafts de la etapa A) se lleva a cabo preparando una solución de un haluro de benzoílo de fórmula (ii) sustituido o sin sustituir, por ejemplo un haluro de benzoílo alquílico C₁-C₁₀ lineal o ramificado y el compuesto de difenilo de fórmula (i) en un disolvente alifático clorado, tal como diclorometano, o en otro disolvente adecuado, tal como clorobenceno, otro derivado clorado de benceno, heptano, hexano u otro hidrocarburo alifático que tiene una volatilidad adecuada.

30 Se añade el ácido de Lewis, preferentemente AlCl₃, en porciones a la solución así obtenida, mientras que se mantiene la temperatura entre 10°C y 30°C, preferentemente entre 20°C y 30°C.

De forma alternativa, también es posible preparar una solución que comprende el complejo formado por el agente acilante de fórmula (ii) y el ácido de Lewis y añadirla al compuesto de difenilo de fórmula (i).

35 La reacción de acilación es exotérmica y su finalización lleva de 0,5 a 10 horas, según la eficacia del sistema de refrigeración.

Hay disponibles comercialmente haluros de benzoílo de fórmula (ii) y pueden ser utilizados como tales sin ningún tratamiento adicional.

40 La acilación de Friedel Crafts de la etapa B) se lleva a cabo añadiendo un haluro alfa-halo acílico de fórmula (iii) a la mezcla de reacción de la etapa A). De nuevo, se añade ácido de Lewis, preferentemente AlCl₃, en porciones, mientras que se mantiene la temperatura entre 10°C y 30°C.

Los haluros alfa-halo acílicos de fórmula (iii) son compuestos líquidos, estables en condiciones de utilización, y pueden ser dosificados fácilmente en el entorno industrial. El haluro alfa-halo acílico preferido es cloruro alfa-cloro isobutírico, correspondiente a un producto de fórmula (iii) en la que Z y W son Cl.

45 Después de la deshidrohalogenación de la etapa C), el procedimiento comprende normalmente la descomposición del complejo formado por el ácido de Lewis y la benzofenona copolimerizable echando la mezcla de reacción en ácido clorhídrico diluido. Después de la separación de fases y el lavado con agua, se recoge la fase orgánica que contiene las benzofenonas copolimerizables de fórmula I. Opcionalmente, el lavado se lleva a cabo con agua que contiene una pequeña cantidad de base inorgánica, tal como bicarbonato o carbonato sódico.

50 Al final del procedimiento, se puede eliminar el disolvente orgánico mediante destilación. Se pueden utilizar las benzofenonas polimerizables de fórmula I sin una purificación adicional o pueden purificarse mediante cristalización.

Se pueden obtener las benzofenonas copolimerizables sólidas de fórmula I en forma de polvo/cristal mediante la cristalización del residuo obtenido después de la eliminación del disolvente mediante destilación a partir de la masa

de reacción obtenida tras la etapa C). Entre los disolventes útiles para la cristalización figuran el hexano, el acetato de etilo y el tolueno, como tales o en mezcla con éter de petróleo; el isopropanol, el n-propanol, el alcohol etílico o mezclas de los mismos, opcionalmente en mezcla con agua; alcohol de n-butilo; alcohol de isobutilo; alcohol de t-butilo.

- 5 Se pueden mezclar las benzofenonas copolimerizables de fórmula I con compuestos insaturados etilénicamente para formar composiciones polimerizables. Con la expresión "compuestos insaturados etilénicamente" se quiere decir monómeros, oligómeros, prepolímeros insaturados etilénicamente y mezclas de los mismos, que son susceptibles de experimentar una polimerización radical.

Los compuestos insaturados etilénicamente adecuados son ésteres (met)acrílicos y derivados de vinilo.

- 10 Ejemplos de ésteres (met)acrílicos son ésteres (met)acrílicos C1-C9 procedentes de alcoholes lineales o ramificados, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, met(acrilato) de isobutilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de propilo o isopropilo; ésteres (met)acrílicos hidroxialquílicos tales como (met)acrilato de hidroxietilo y (met)acrilato de hidroxipropilo; también se pueden utilizar ésteres (met)acrílicos de alcoholes insaturados de cadena larga.

- 15 Se pueden utilizar derivados de vinilo del siguiente grupo ejemplificado en las composiciones de la invención: ésteres de vinilo, éteres de vinilo, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, compuestos de vinilo que contienen anillos o heterociclos aromáticos en la posición alfa. Ejemplos específicos son acetato de vinilo, estireno alfa-metilico, cloruro de vinilo, piridina de vinilo, 1-vinil-2-pirrolidinona y similares.

- 20 Otros compuestos insaturados etilénicamente adecuados son ácidos y/o anhídridos mono y/o dicarboxílicos insaturados monoetilénicamente de los mismos, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido 4-(metacriloiloxietil)-trimelítico y similares. Otros ejemplos de compuestos insaturados etilénicamente adecuados son acrilamida y derivados de la misma, formamida N-vinílica, acroleína, metacroleína, (met)acrilato acetoacetoxietílico, acrilamida t-octílica, metacrilato 2-(terc-butilamino) etílico (t-BEAM).

- 25 En una realización preferente los compuestos insaturados etilénicamente son monómeros que pueden experimentar reacciones de acoplamiento iniciadas por radiación UV (abstracción H) con las benzofenonas copolimerizables de fórmula I.

- 30 Ejemplos de monómeros con hidrógenos abstraíbles son ésteres (met)acrílicos, tales como los mencionados anteriormente y, en particular, el éster ramificado, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de trietanolamina, (met)acrilato 2-(4-dimetil amino-benzoiloxi)-etílico.

Oligómeros o prepolímeros adecuados como compuestos insaturados etilénicamente para la presente invención comprenden poliésteres, poliacrilatos, poliuretanos, resinas epóxicas, poliéteres con funcionalidades acrílica, maleica o fumárica.

- 35 La elección y la cantidad relativa de cada compuesto insaturado etilénicamente específico que compone las composiciones polimerizables de la presente invención dependen de la aplicación contemplada y las propiedades y los usos deseados del producto final.

- 40 En una realización de la invención las composiciones polimerizables pueden incluir, convenientemente, un coiniador, que es una molécula que actúa como un donador de hidrógeno y aumenta la velocidad de polimerización. Se conocen en la técnica los coiniadores y son normalmente alcoholes, tioles, aminas o éteres que tienen un hidrógeno disponible que está ligado a un carbono adyacente al heteroátomo. Tales coiniadores están presentes, en general, en una cantidad comprendida entre 0,2 y 15% en peso, preferentemente desde 0,2 hasta 8% en peso en la composición polimerizable. Los coiniadores adecuados incluyen, sin limitación, aminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas, arilalifáticas, heterocíclicas, opcionalmente oligoméricas o poliméricas. Pueden ser aminas primarias, secundarias o terciarias, por ejemplo butilamina, dibutilamina, tributilamina, ciclohexilamina, bencildimetilamina, diciticlohexilamina, trietilamina, fenildietanolamina, piperidina, piperacina, morfolina, piridina, quinolina, ésteres de ácido dimetilamino benzoico, cetona de Michler (4,4'-bis-dimetil aminobenzofenona). Para los envases alimentarios es recomendable utilizar coiniadores no extraíbles, por ejemplo Esacure A198 (bis-N,N-[(4-dimetilaminobenzoil) oxietilen-1-il]-metilamina).

- 50 Las composiciones reivindicadas en la presente invención son útiles para recubrir sustratos mediante fotopolimerización. Los sustratos preferentes son superficies metálicas, de madera, de papel o de plástico. La presencia de las benzofenonas copolimerizables de fórmula I en las composiciones permite la preparación de recubrimientos transparentes, no transparentes y pigmentados y también son útiles, por ejemplo, para la preparación de tintas fotopolimerizables.

- 55 Además de los ingredientes mencionados anteriormente, se pueden añadir otros compuestos utilizados normalmente en el campo y conocidos para los expertos en la técnica a las composiciones polimerizables de la invención. Son, por ejemplo, estabilizadores térmicos, estabilizadores de fotooxidación, antioxidantes, materiales de

5 carga, dispersantes, pigmentos, sustancias colorantes y/o opacificantes y otros aditivos de uso general. Otros ingredientes de la composición polimerizable de la invención pueden ser polímeros no fotopolimerizables presentes como sustancias químicamente inertes, tales como nitrocelulosa, ésteres poliacrílicos, poliolefinas, etc. Los componentes preferentes son aquellos que tienen características de reactividad y de toxicidad adecuadas para los envases alimentarios. Ejemplos de fuentes adecuadas de luz para fotopolimerizar las composiciones de la invención son lámparas de mercurio o súper actínicas, es decir, yoduro de hierro, o lámparas de excímeros; LED con bandas de emisión en la región UV-visible y, en particular, entre 180 y 500 nm o láser que emite en una longitud de onda adecuada (por ejemplo, 405 nm) y con mucha potencia. Entre las fuentes adecuadas de luz, también se pueden incluir la luz solar y otras fuentes que emiten radiaciones electromagnéticas con una longitud de onda desde 180 nm hasta la zona IR.

10 Las composiciones polimerizables de la presente invención son particularmente adecuadas para la preparación de recubrimientos que son compatibles con el uso alimentario y farmacéutico y, en particular, como componentes de tintas fotopolimerizables utilizadas para los envases alimentarios.

15 Las composiciones polimerizables de la invención también son particularmente adecuadas para la preparación de polímeros que pueden ser fotorreticuladas en una etapa subsiguiente (polímeros fotorreticulables).

20 La preparación de los polímeros fotorreticulables que comprenden las benzofenonas copolimerizables de fórmula I puede realizarse mediante una polimerización iniciada química o térmicamente de la composición polimerizable, según las técnicas convencionales conocidas en la técnica, tales como técnicas de radicales libres, en bruto, en solución, en emulsión o en dispersión utilizando la catálisis apropiada. Se pueden preparar los polímeros mediante procedimientos convencionales por etapas, de gradiente, en lotes o de alimentación o mediante un procedimiento continuo. En general, los polímeros así obtenidos tendrán un peso molecular promedio en número (MW) desde 20.000 hasta 2.000.000 g/mol, más preferentemente entre 100.000 y 700.000 g/mol.

Después de la preparación, se aplica (se extiende) el polímero fotorreticulable sobre el sustrato y, posiblemente, se retira el disolvente mediante evaporación.

25 Antes de la aplicación sobre el sustrato, se pueden añadir diversos aditivos al polímero fotorreticulable, tales como plastificantes, materiales de carga, inhibidores del envejecimiento, antioxidantes, fotoestabilizadores, sustancias protectoras del ozono, ácidos grasos, resinas, agentes nucleantes, agentes esponjantes, agentes de mezcla, aceleradores o puede ser ventajoso, además, añadir compuestos que facilitan la reticulación subsiguiente. Con este fin, se puede mezclar el polímero fotorreticulable, opcionalmente, con agentes reticulantes. Ejemplos de agentes reticulantes adecuados son compuestos poliinsaturados etilénicamente, tales como acrilatos difuncionales y trifuncionales, y acrilatos de uretano difuncionales o polifuncionales.

30 Se aplican los polímeros fotorreticulables de la invención al sustrato antes de la etapa de fotorreticulación, generalmente en una cantidad que genera un recubrimiento que tras la fotorreticulación tiene un grosor de aproximadamente 0,2 hasta 100 micrómetros. La aplicación puede llevarse a cabo utilizando cualquier medio convencional, tal como un recubrimiento con rodillo, mediante pulverización o por extrusión. El sustrato puede tener forma de película, cinta, lámina, panel, espuma y similares; y puede fabricarse de materiales tales como papel, tejido, plástico (poliésteres, PE, PP, BOPP y PVC), tejido sin tejer, metal, vidrio, caucho natural, caucho sintético, madera o madera contrachapada.

35 Después de la aplicación al sustrato, se fotorreticula el polímero mediante irradiación con luz UV-visible con una longitud de onda desde 180 hasta 500 nm. Las fuentes de luz mencionadas en los párrafos precedentes son adecuadas para la realización del presente procedimiento.

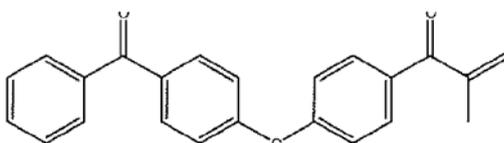
40 Los polímeros fotorreticulados según la invención son adecuados para la preparación de recubrimientos, impregnantes, adhesivos y, en particular, de adhesivos de contacto, que pueden aplicarse, preferentemente en forma libre de disolventes, sobre sustratos similares a una lámina o molduras fabricadas de metal, plástico, papel, cartón, cuero o materiales inorgánicos.

45 En los siguientes párrafos se describen ejemplos de preparación de derivados de las benzofenonas copolimerizables de fórmula I y de composiciones polimerizables según la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1

50 Síntesis de 4-benzoil-4'-(2-metil-propenoil)-difeniléter



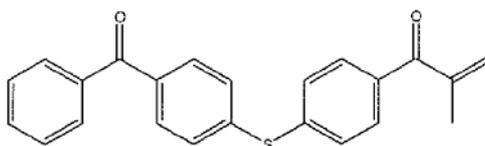
Se añadieron 8,24 g (0,0618 mol) de AlCl_3 en pequeñas porciones en 1 hora a temperatura ambiente a una solución de 10 g (0,0588 mol) de difeniléter y 8,26 g (0,0588) de cloruro de benzoilo en 100 cm^3 de CH_2Cl_2 . Tras 1 hora con agitación, se añadieron lentamente 8,54 g (0,0606 mol) de cloruro de alfa-cloro isobutirílico. Entonces, se añadieron 8,24 g (0,0618 mol) de AlCl_3 a la mezcla de reacción en pequeñas porciones en 1 hora manteniendo la temperatura entre 20 y 25 °C. Después de la adición, se agitó la mezcla de reacción durante 3 horas a temperatura ambiente. Entonces, se vierte la mezcla en 150 mL de agua con agitación enérgica. Se separa la fase orgánica, lavando con agua que contiene bicarbonato sódico para neutralizar la acidez y llevar el pH hasta 7-8. Se destila el disolvente y se cristaliza el sólido a partir de 2-propanol, dando 16,36 g de producto con las siguientes características:

p.f.: 108,2 °C (Gallenkamp)

$^1\text{HRMN}$ (CDCl_3): δ (ppm): 2,08 (s, 3H); 5,60 (s, 1H); 5,88 (s, 1H); 7,1 (m, 4); 7,4-7,5 (m, 2); 7,6 (s, 1H); 7,75-7,90 (m, 6).

Ejemplo 2

Síntesis de 4-benzoil-4'-(2-metil-propenoil)-difenilsulfuro



Se añadieron 22,40 g (0,168 mol) de AlCl_3 a una solución de 27,95 g (0,150 mol) de sulfuro difenílico y 22,80 g (0,161 mol) de cloruro de benzoilo en 250 g de CH_2Cl_2 en partes alícuotas pequeñas en 1 hora a temperatura ambiente. Tras 1 hora con agitación, se añadió lentamente una solución de 8,54 g (0,06057 mol) de cloruro alfa-cloro isobutirílico. Se enfrió la mezcla de reacción hasta 5 °C y se añadieron 21,60 g (0,161 mol) de AlCl_3 en pequeñas porciones en 1 hora. Después de la adición, se vertió la mezcla de reacción en 300 mL de agua con agitación enérgica. Se separó la fase orgánica y fue lavada con agua que contenía bicarbonato sódico para neutralizar la acidez y llevar el pH hasta 7-8. Se destiló el disolvente y se cristalizó el 4-benzoil-4'-(2-cloro-2-metil-1-propanoil) difenilsulfuro así obtenido a partir de metanol, proporcionando 56,0 g de un sólido blanco.

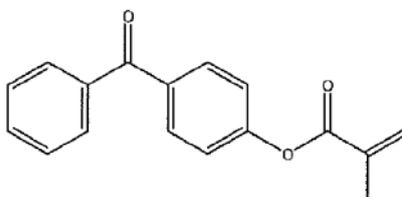
Se añadieron 28,5 g (0,214 mol) de AlCl_3 con agitación a una solución de 26,7 g (0,068 mol) de 4-benzoil-4'-(2-cloro-2-metil-1-propanoil) difenilsulfuro en 220 g de CH_2Cl_2 , en pequeñas porciones en 90 minutos manteniendo la temperatura entre 20 y 25 °C. Tras 1 hora se vertió la mezcla de reacción en agua, se separó la fase orgánica, fue lavada de nuevo con agua y se destiló el disolvente. Se cristalizó el residuo de 2-propanol, proporcionando 20 g de sólido blanco.

p.f.: 107,6 °C (Gallenkamp)

$^1\text{HRMN}$ (CDCl_3): δ (ppm): 2,08 (s, 3H); 5,55 (s, 1H); 5,95 (s, 1H); 7,4-7,55 (m, 6H); 7,6 (t, 1H); 7,7-7,85 (m, 6H).

Ejemplo 3 - Comparativo

Síntesis de 4-acrililoxi-benzofenona



Se añadieron 1,3 g (16,25 mmol) de una solución acuosa de NaOH al 50% a una solución de 3 g (15,21 mmol) de 4-hidroxibenzofenona en 20 cm^3 de cetona metilética. Tras 30 minutos con agitación, se añadieron gota a gota 1,59 g (15,21 mmol) de cloruro metacrilílico en 5 mL de cetona metilética. Tras la adición, se agitó la mezcla de reacción durante 1 hora, se filtró y se evaporó el disolvente. Se purificó el residuo oleoso mediante cromatografía en columna rápida en gel de sílice (eluyente CH_2Cl_2), para obtener 2,74 g de un líquido incoloro.

$^1\text{HRMN}$ (CDCl_3): δ (ppm): 2,10 (s, 3H); 5,82 (s, 1H); 6,40 (s, 1H); 7,2-7,3 (m, 2H); 7,45-7,55 (m, 2H); 7,60-7,65 (m, 1H); 7,75-7,85 (m, 2H); 7,85-7,95 (m, 2H).

Ensayos de aplicación

Evaluación de la actividad fotoiniciadora

Se prepararon dos formulaciones transparentes para evaluar el rendimiento de las benzofenonas de los Ejemplos 2 y 3. A continuación se documenta la composición de las formulaciones (los % son en peso).

	Formulación A	Formulación B*
Ebecryl ® 605 ¹⁾	93,06%	93,06%
Ebecryl ® 350 ²⁾	0,94%	0,94%
Benzofenona del Ej. 2	3,00%	0
Benzofenona del Ej. 3	0	3,00%
Etil 4-(dimetilamino)benzoato ³⁾	3,00%	3,00%
1) Acrilato de epoxi de Cytec 2) Diacrilato de silicona de Cytec 3) Coiniciador *comparativa		

Se extienden las formulaciones sobre un soporte de polietileno como una película de 6 µm de grosor con un recubridor de barra y tras una exposición a radiación UV (Hamamatsu Lightningcure LC8 dotado de una lámpara Hg/Xe de 200 W y con una intensidad reducida hasta el 20%) se grabó el espectro IR (Jasco FR/IR 430).

- 5 Los experimentos se llevaron a cabo midiendo las áreas de pico de doble enlace (1408 cm⁻¹) tras irradiaciones con radiación UV en distintos momentos.

Se obtuvo el % de polimerización según la siguiente fórmula:

$$Conv\% = [1 - (A_t / A_o)] \times 100$$

y los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Formulación	% tras 15 seg	% tras 30 seg	% tras 50 seg
A	3,26	20,96	49,7
B*	3,94	7,48	20,61
* Comparativa			

10 Ejemplo 4

Evaluación de la reactividad

- 15 Se añadió con agitación la benzofenona copolimerizable del Ejemplo 1 (3% p/p) a una mezcla de ésteres de acrilatos C₁-C₄ (97% p/p) para obtener una solución transparente. Se vertió la solución en agua (200% p/p) con agitación en presencia de un tensioactivo y un catalizador (persulfato de amonio) y fue calentado hasta 60-70°C. Tras 3 horas a 60-70 °C se filtra la emulsión (Emulsión C) y se hidrolizó una muestra (50 g) con NaOH al 50% (50 g) con agitación a 50°C durante 3 horas, para hidrolizar y disolver el polímero obtenido. Se filtran los sólidos y se evapora el agua al vacío. Se analiza el polímero sólido mediante ¹HRMN; la relación entre la integración del multiplete de los hidrógenos aromáticos y el multiplete del hidrógeno alifático muestra un valor correspondiente al 2,4%, demostrando que en realidad se produjo la copolimerización.

- 20 ¹HRMN (D₂O): δ (ppm): 0,5-3,0 (m, -CH(COO⁻)-CH₂-); 6,8-8,0 (m, C-H aromático).

Ejemplo 5

Evaluación de la actividad fotorreticulante

Ensayo 1

- 25 Se extendió una capa con un grosor de 150 micrómetros de la Emulsión C sobre un soporte y fue secada a 70°C durante 5 minutos. Se midió la dureza Koenig (KH) de la película según el procedimiento estándar de ensayo ASTM 1925 tras su acondicionamiento a temperatura ambiente durante 1 h (KH = 7 segundos) y 12 h (KH = 7 segundos).

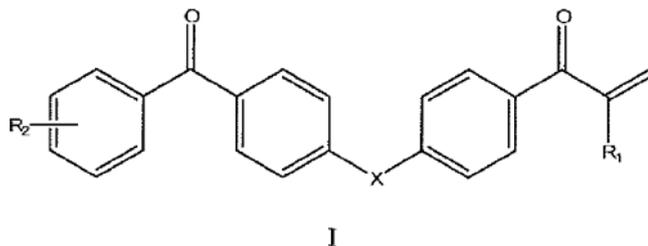
Ensayo 2

- 30 Se extendió una capa con un grosor de 150 micrómetros de la Emulsión C sobre un soporte y fue irradiada con una lámpara de Hg Fusion (120 W/cm, velocidad de 10 m/min). Se midió la dureza Koenig (KH) de la película según un procedimiento estándar de ensayo ASTM 1925 tras su acondicionamiento a temperatura ambiente durante 1 h (KH = 10 segundos) y 12 h (KH = 10 segundos).

El aumento del 30% en la KH del Ensayo 2 demuestra la fotorreticulación del polímero inducida por la presencia del resto de benzofenona y la irradiación con luz UV.

REIVINDICACIONES

1. Benzofenonas copolimerizables que tienen la fórmula I



en la que

5 X es O, S o NR₃, y R₃ es H o alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado;

R₁ es H o metilo;

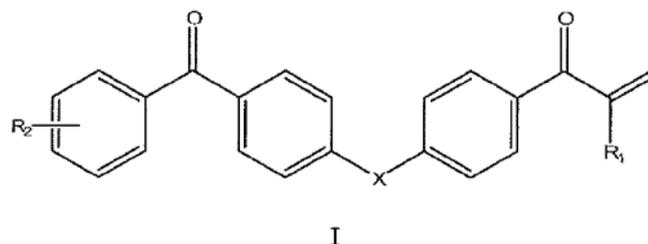
10 R₂ es H, halógeno, alcoxi C₁-C₁₀ lineal o ramificado, alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, alquiltio C₁-C₁₀ lineal o ramificado o un grupo NR₄R₅,

en el que R₄ y R₅ son, independientemente, alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado.

2. Las benzofenonas copolimerizables de la reivindicación 1, en las que, en la fórmula I, X es O o S y R₂ es H, alquilo C₁-C₅ lineal o ramificado o alcoxi C₁-C₅ lineal o ramificado.

15 3. Las benzofenonas copolimerizables de la reivindicación 2, en las que, en la fórmula I, X es O o S, R₁ es metilo y R₂ es H.

4. Un procedimiento para preparar benzofenonas copolimerizables de fórmula I,



en la que

20 X es O, S o NR₃, y R₃ es H o alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado;

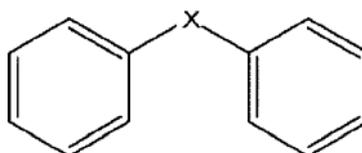
R₁ es H o metilo;

25 R₂ es H, halógeno, alcoxi C₁-C₁₀ lineal o ramificado, alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, alquiltio C₁-C₁₀ lineal o ramificado o un grupo NR₄R₅,

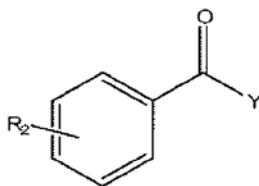
en el que R₄ y R₅ son, independientemente, alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado,

que comprende las siguientes etapas:

30 A) acilación de Friedel-Crafts de un compuesto de difenilo de fórmula (i),



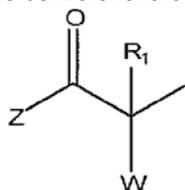
en la que X es S, O o NR₃ y R₃ es H o alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, con un haluro de benzoílo de fórmula (ii),



(ii)

5 en la que R_2 es H, halógeno, alcoxi C_1-C_{10} lineal o ramificado, alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado, alquiltio C_1-C_{10} lineal o ramificado o un grupo NR_4R_5 , en el que R_4 y R_5 son, independientemente, alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado e Y es Cl o Br, siendo catalizada la acilación por un ácido de Lewis y estando comprendida la relación molar entre el compuesto de difenilo de fórmula (i) y el haluro de benzoilo de fórmula (ii) entre 1 y 1,10, para obtener un derivado intermedio de benzofenona;

B) acilación de Friedel-Crafts del derivado intermedio de benzofenona con un haluro alfa-halo acílico de fórmula (iii),



(iii)

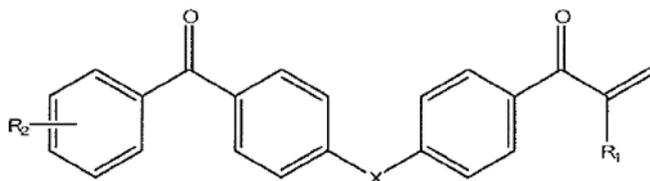
10 en la que Z y W son, independientemente, Br o Cl y R_1 es H o metilo, estando comprendida la relación molar del derivado intermedio de benzofenona y el haluro alfa-halo acílico de fórmula (iii) entre 1 y 1,1;

15 C) deshidrohalogenación del producto de acilación obtenido en la etapa B) calentando o manteniendo la masa de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 40 °C durante desde 30 hasta 90 minutos y/o añadiendo cantidades adicionales de ácido de Lewis.

5. Un procedimiento para preparar benzofenonas copolimerizables según la reivindicación 4, en el que el ácido de Lewis es tricloruro de aluminio.

6. Un procedimiento para preparar benzofenonas copolimerizables según la reivindicación 4, en el que en el haluro alfa-halo acílico de fórmula (iii) Z y W son Cl.

20 7. Una composición polimerizable que comprende desde 80 hasta 99,9 partes en peso de al menos un compuesto insaturado etilénicamente y desde 0,1 hasta 20 partes en peso de al menos una benzofenona copolimerizable de fórmula I



I

25 en la que X es O, S o NR_3 , en la que R_3 es H o alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado; R_1 es H o metilo; R_2 es H, halógeno, alcoxi C_1-C_{10} lineal o ramificado, alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado o alquiltio C_1-C_{10} lineal o ramificado o un grupo NR_4R_5 , en la que R_4 y R_5 son, independientemente, alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado.

8. La composición polimerizable de la reivindicación 7, que comprende desde 85 hasta 99 partes en peso de al menos un compuesto insaturado etilénicamente y desde 1 hasta 15 partes en peso de la benzofenona copolimerizable de fórmula I.

30 9. La composición polimerizable de la reivindicación 8, que comprende, además, desde 0,2 hasta 15% en peso de al menos un coiniador.

10. La composición polimerizable de la reivindicación 9, en la que se escoge el coiniador entre aminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas, arilalifáticas, heterocíclicas, oligoméricas o poliméricas.

5 11. Un procedimiento para recubrir un sustrato que comprende: a) aplicar sobre el sustrato una composición polimerizable según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10 en una cantidad tal que se obtenga, tras la fotopolimerización, un recubrimiento con un grosor comprendido entre 0,2 y 100 micrómetros; b) fotopolimerizar el recubrimiento con una fuente de luz con bandas de emisión en la región UV-visible.

10 12. Un procedimiento para preparar un polímero fotorreticulado que comprende: a') preparar un polímero fotorreticulado mediante una polimerización radical iniciada química o térmicamente de una composición polimerizable según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10; b') aplicar el polímero fotorreticulado sobre un sustrato; c') fotorreticular el polímero fotorreticulado con una fuente de luz con bandas de emisión en la región UV-visible.