

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 838**

51 Int. Cl.:

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/038 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.10.2007 PCT/EP2007/060924**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2008 WO08049743**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2007 E 07821291 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2076563**

54 Título: **Composiciones fotocurables catiónicas térmicamente estables**

30 Prioridad:

24.10.2006 EP 06122783

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

01.03.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

RINKER, KARSTEN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones:

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

ES 2 603 838 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

Composiciones fotocurables catiónicas térmicamente estables

Descripción

5 La presente invención se refiere a composiciones fotocurables térmicamente estables que comprenden fotoiniciadores catiónicos estabilizados mediante un eliminador de humedad, así como a un fotoiniciador catiónico estabilizado mediante un eliminador de humedad.

10 Se conocen en la técnica composiciones curables catiónicamente, que comprenden compuestos fotoiniciadores correspondientes. Por ejemplo, en los documentos WO 03/008404 y WO 03/072567 se describen sales de sulfonio como fotoiniciadores, mientras que por ejemplo los documentos WO 98/02493 y US 6306555 dan a conocer compuestos fotoiniciadores de sal de yodonio.

15 Se sabe que los sistemas catiónicos o composiciones fotocurables que comprenden fotoiniciadores catiónicos tienen estabilidad en almacenamiento insuficiente. En particular, las resinas epoxídicas que contienen fotoiniciadores catiónicos de sal de yodonio presentan escasa estabilidad en vida útil de almacenamiento (estabilidad en la oscuridad). Tradicionalmente, se emplean bases de Lewis para potenciar la vida útil de almacenamiento de estos sistemas, pero este enfoque inhibe la respuesta de fotocurado.

En el documento WO 99/35188 se sugiere por ejemplo un sistema de fotoiniciador catiónico estabilizado que comprende aminas, mientras que el documento GB 2198736 da a conocer compuestos de nitroxilo como estabilizadores en formulaciones polimerizables por radicales.

20 En el documento WO 05/070989 se han descrito por ejemplo estrategias para mejorar la estabilidad en vida útil de almacenamiento de composiciones fotocurables que comprenden fotoiniciadores catiónicos. Se dan a conocer composiciones fotocurables catiónicas con estabilidad en vida útil de almacenamiento mejorada que comprende al menos un compuesto polimerizable catiónicamente, al menos un fotoiniciador de sal de onio y al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en estabilizadores de fósforo orgánico y estabilizadores de nitroxilo impedidos.

25 Ahora se ha encontrado que eliminadores de humedad tales como por ejemplo silicatos de aluminio cristalinos altamente porosos (zeolitas) u ortoformiato de trietilo proporcionan una estabilidad en vida útil de almacenamiento excelente de sistemas catiónicos fotocurables o de fotoiniciadores catiónicos sin tener un efecto de inhibición sobre la velocidad de curado. Normalmente se espera que una adición de zeolita ralentice la velocidad de curado debido a la basicidad de la zeolita.

30 Por consiguiente, la invención se refiere a una composición fotocurable catiónica que comprende

al menos un compuesto polimerizable catiónicamente,

al menos un fotoiniciador de sal de onio,

al menos un eliminador de humedad, y

35 al menos un estabilizador seleccionado del grupo que consiste en estabilizadores de nitroxilo impedidos, antioxidantes fenólicos impedidos estéricamente, estabilizadores de fósforo orgánico y mezclas de los mismos.

40 *Los eliminadores de humedad* son por ejemplo zeolitas o tamices moleculares, especialmente en su forma activada sustancialmente libre de agua. Las zeolitas están disponibles comercialmente por ejemplo de UOP. Un ejemplo de una zeolita adecuada es polvo de Bailith L. Además, son muy adecuados tamices moleculares de zeolita de GRACE Davison vendidos como productos en polvo SYLOSIV®. Eliminadores de humedad adicionales son ortoésteres como ortoformiato de trietilo (TEOF). El TEOF está disponible comercialmente de Borchers.

Eliminadores de humedad preferidos son zeolitas.

45 Las zeolitas son silicatos de aluminio altamente porosos y pueden definirse como un aluminosilicato con una estructura de armazón que encierra cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua, teniendo ambos libertad de movimiento considerable, permitiendo el intercambio iónico y la deshidratación reversible. El armazón consiste en una disposición abierta de tetraedros que comparten vértices donde los SiO₄ están reemplazados parcialmente por tetraedros de AlO₄, lo que requiere que suficientes cationes logren la electroneutralidad. Una fórmula idealizada es M_{n+x/n}[(AlO₂)(SiO₂)_y]mH₂O. La razón molecular de SiO₂ y Al₂O₃ es un parámetro importante

para las propiedades del compuesto tales como la resistencia a la temperatura y al ácido. Las propiedades selectivas de las superficies internas cambian de comportamiento polar/hidrófilo basado en el contenido enriquecido en aluminio a no polar/hidrófobo basado en el contenido reducido en aluminio.

5 Por consiguiente, la invención se refiere a una composición tal como se describió anteriormente, en la que el eliminador de humedad es una zeolita activada sustancialmente libre de agua u ortoformiato de trietilo.

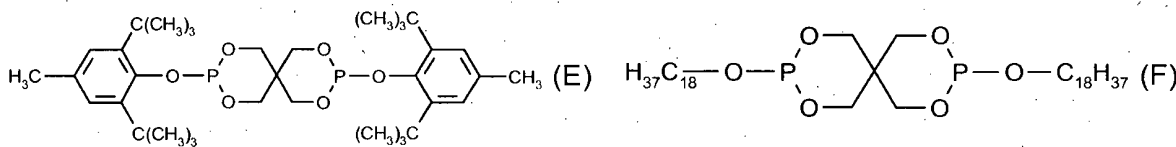
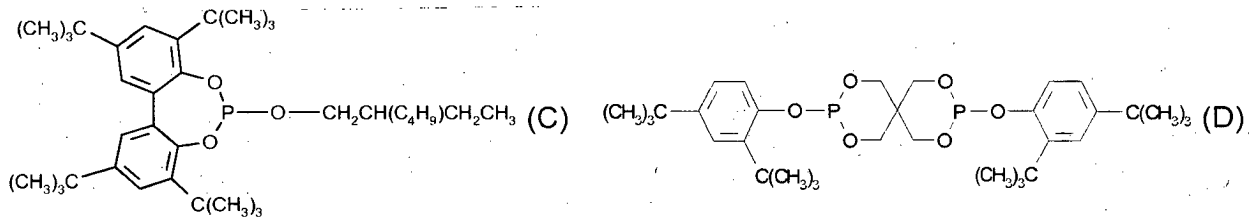
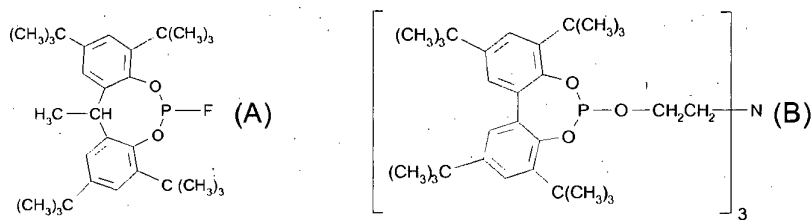
10 El compuesto polimerizable catiónicamente es por ejemplo tal como se define en el documento WO 05/070989, cuya divulgación se incorpora al presente documento como referencia. Tal como se da a conocer en el mismo, los presentes compuestos polimerizables catiónicamente son aquellos que pueden polimerizarse catiónicamente usando protones o cationes que contienen alquilo o arilo. Ejemplos típicos son éteres cíclicos, por ejemplo epóxidos, así como compuestos que contienen vinil éter e hidroxilo.

El tipo de resina epóxidica no es crítico. Por resina epóxidica quiere decirse cualquier molécula que contiene más de un grupo 1,2-epóxido que puede convertirse mediante curado en una resina útil. La resina epóxidica puede contener el grupo 1,2-epóxido o bien de manera interna, de manera terminal o bien en una estructura cíclica.

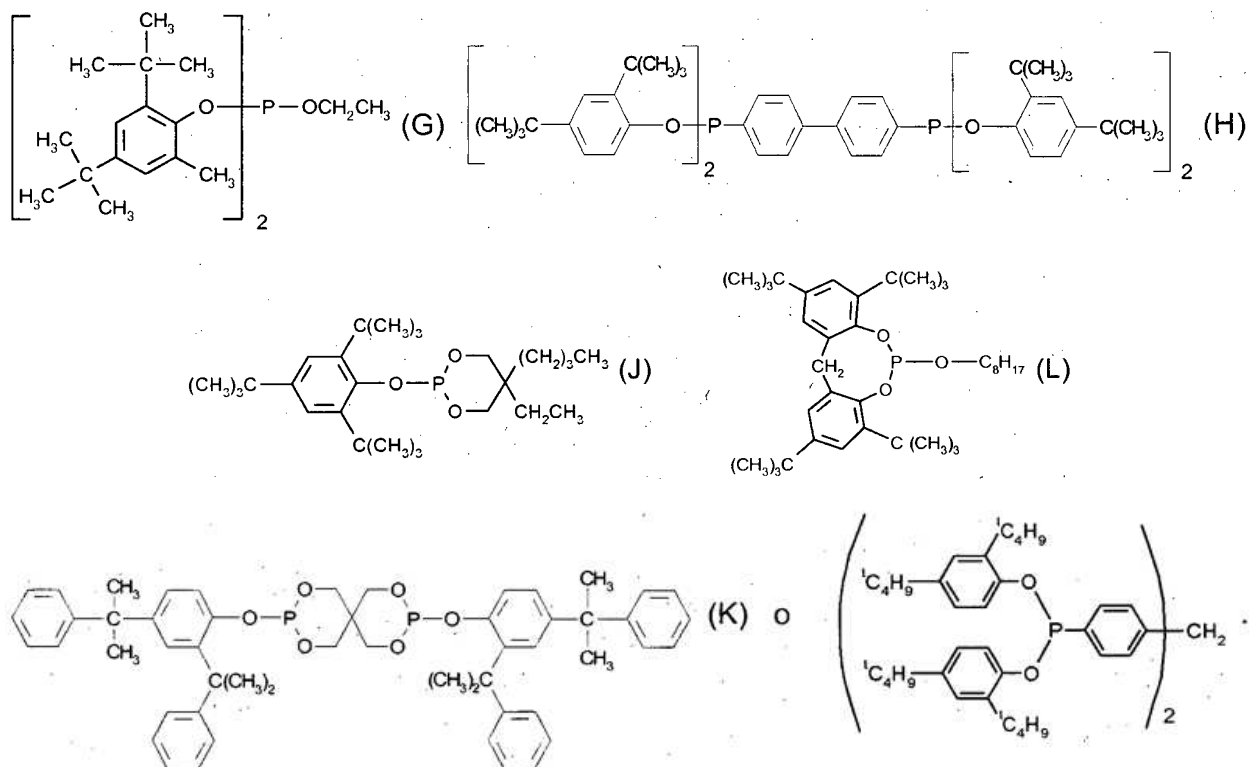
15 Los compuestos polimerizables catiónicamente usados en la composición de la presente invención son por ejemplo compuestos epoxídicos cicloalifáticos, éteres de glicidilo, compuestos de oxetano, vinil éteres, resinas de melamina reticulables con ácido, compuestos de hidroximetileno reticulables con ácido y compuestos de alcoximetileno reticulables con ácido. Los presentes compuestos polimerizables catiónicamente incluyen sistemas híbridos basados en mezclas de compuestos epoxídicos y acrilatos tales como acrilatos epoxídicos, acrilatos de poliéster, acrilatos de poliuretano, acrilatos de poliéter que se conocen bien en aplicaciones de curado con UV.

20 Ejemplos de estabilizadores de fósforo orgánico adecuados son los dados a conocer en el documento WO 05/070989 o tal como se da a conocer por ejemplo en el documento US 6444733. Se conocen estabilizadores de fósforo orgánico y muchos compuestos de este tipo están disponibles comercialmente.

25 Ejemplos específicos de estabilizadores de fósforo orgánico son fosfito de trifenilo, fosfitos de difenilalquilo, fosfitos de fenildialquilo, fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de trilauroilo, fosfito de trioctadecilo, difosfito de diestearilpentaeritritol, fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo), difosfito de diisodocilpentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol (D), difosfito de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritol (E), difosfito de bisisodociloxipentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4,6-tri-terc-butilfenil)pentaeritritol, trifosfito de tristearilsorbitol, 4,4'-bifenileno-difosfito de tetrakis(2,4-di-terc-butilfenilo) (H), 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butil-dibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina (C), 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenzo[d,g][1,3,2]dioxafosfocina (A), fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)metilo o fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)etilo (G). Los estabilizadores de fósforo orgánico son por ejemplo fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo), fosfito de tris(nonilfenilo),

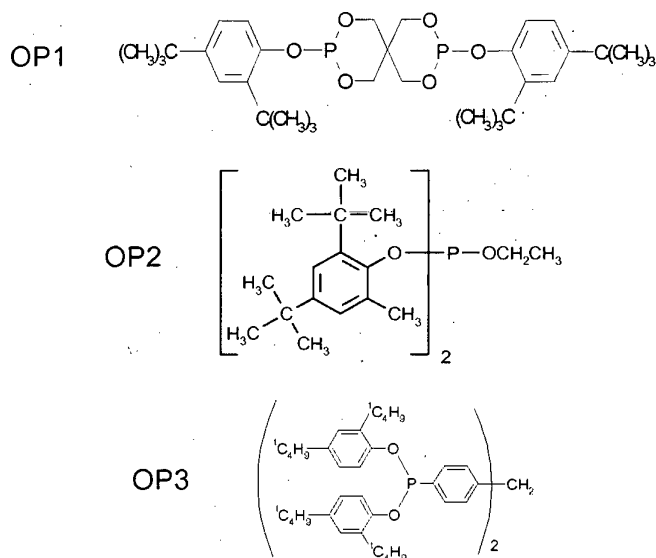


35



5 Los estabilizadores de fósforo orgánico son por ejemplo fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenil), fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)etilo (G), difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol (D), 4,4'-bifenileno-difosfonito de tetrakis(2,4-di-terc-butilfenil) (H), 2,2',2''-nitro[trietiltris(3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito] (B), el compuesto (J), el compuesto (K) o el compuesto (L).

Los ejemplos preferidos específicos son:



10

Los estabilizadores de nitroxilo impedidos, o nitroxidos impedidos se conocen bien en la técnica y se dan a conocer por ejemplo en los documentos WO 05/070989, US 6337426 o en el documento US 5254760).

15 Los estabilizadores de nitroxilo típicos incluyen sebacato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), 4-hidroxi-1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-etoxi-1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-propoxi-1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-acetamido-1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona, acetato de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo, 2-etilhexanoato de 1-oxil-2,2,6,6-

5 tetrametilpiperidin-4-ilo, estearato de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo, benzoato de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo, 4-t-butil-benzoato de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo, succinato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), adipato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), n-butilmalonato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), ftalato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), isoftalato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), tereftalato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), hexahidrotereftalato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), N,N'-bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)adipamida, N-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)caprolactama, N-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)dodecilsuccinimida, 2,4,6-tris-[N-butil-N-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)]-s-triazina, 4,4'-etilenbis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperazin-3-ona), 2-oxil-1,1,3,3-tetrametil-2-isobenzazol, 1-oxil-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina y nitróxido de N,N-bis-(1,1,3,3-tetrametilbutilo).

10 Estabilizadores de nitroxilo son por ejemplo sebacato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), 4-hidroxi-1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-etoxi-1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-propoxi-1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-acetamido-1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina y 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona.

15 Una realización específica de la invención es una composición en la que el estabilizador es un compuesto de nitroxilo impedido estéricamente, en particular un sebacato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo) o 4-hidroxi-1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

Los *antioxidantes fenólicos* impedidos estéricamente se conocen bien en la técnica y se describen en la bibliografía por ejemplo por Gaechter-Mueller en Plastic Additives, 3ª edición, páginas 40-44.

20 Ejemplos son ésteres del ácido beta(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico con tioles o alcoholes mono o polihidroxilados.

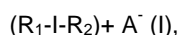
25 Ejemplos específicos de fenoles impedidos estéricamente son tetrakis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritrol, tiodietilenbis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato], 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, N,N'-hexano-1,6-diilbis[3-(3,5-di-t-but-il-4-hidroxifenil)propionamida], 3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxibencenopropionato de isooctilo, 2,4-dimetil-6-(1-metilpentadecil)fenol, [[3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil]metil]fosfonato de dietilo, 3,3',3'',5,5',5''-hexa-t-butil-a,a'a''-(mesitilen-2,4,6-triil)tri-p-cresol-, dietilbis[[3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil]metil]fosfonato] de calcio, 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol, etilenbis(oxietilen)bis[3-(5-t-butil-4-hidroxi-m-tolil)-propionato], hexametenbis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato], 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)-1,3,5-triazina-2,4,6(1H,3H,5H)-triona, un producto de reacción de N-fenil-bencenammina y 2,4,4-trimetilpenteno, 2,6-di-t-butil-4-(4,6-bis(octiltio)-1,3,5-triazin-2-ilamino)fenol, [[3,5-bis(1,1-dimetiletil)hidroxifenil]butilmalonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), 1-[2-[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi]etil]-4-[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi]-2,2,6,6-tetrametilpiperidina y 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

Ejemplos de productos comercialmente disponibles de estos compuestos son IRGANOX® 1010, 1010FP, 1010FF, 1035, 1035FF, 1076, 1076FF, 1076FD, 1098, 1135, 1141, 1222, 1330, 1425WL, 1520L, 1520LR, 245, 245FF, 259, 3114, 5057, 565, 565FL (fabricados por Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd.).

35 En una realización preferida de la invención en la composición tal como se describió anteriormente, el antioxidante fenólico se selecciona del grupo que consiste en un éster del ácido beta-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico con un alcohol monohidroxilado o un alcohol polihidroxilado o un tiol.

Ejemplos de *fotoiniciadores de sal de onio* son compuestos de sal de yodonio como por ejemplo los dados a conocer en los documentos US 6306555 y US 6235807.

40 Son interesantes los fotoiniciadores de sal de yodonio de fórmula (I)



en la que

R₁ y R₂ independientemente entre sí son fenilo sustituido con alquilo C₁-C₂₄ o alcoxilo C₁-C₂₄; y

45 A⁻ es un anión, por ejemplo seleccionado del grupo que consiste en SbF₆⁻, PF₆⁻, (B(C₆F₅))₄⁻ y aniones sulfonato, tales como por ejemplo tosilato, pentafluoroetilsulfonato, nonaflato, 4-metoxifenilsulfonato, 4-clorofenilsulfonato, 4-fluorofenilsulfonato, 2,4,6-trimetil-fenilsulfonato, 2,4,6-(tri-isopropil)-fenilsulfonato, 4-dodecilfenilsulfonato, canfor-10-sulfonato, 4-trifluoro-metilfenilsulfonato y nonafluorobutilsulfonato.

50 Ejemplos ilustrativos de compuestos de sal de yodonio son hexafluoroantimonato de bis(4-hexilfenil)yodonio; hexafluorofosfato de bis(4-hexilfenil)yodonio; hexafluoroantimonato de (4-hexilfenil)fenilyodonio; hexafluorofosfato de (4-hexilfenil)fenil-yodonio; hexafluoroantimonato de bis(4-octilfenil)yodonio; hexafluorofosfato de (4-sec-butilfenil)-(4'-

metilfenil)yodonio; hexafluorofosfato de (4-iso-propilfenil)-(4'-metilfenil)yodonio; hexafluoroantimonato de [4-(2-hidroxitetradeciloxi)fenil]fenilyodonio; hexafluoroantimonato de [4-(2-hidroxidodeciloxi)fenil]fenilyodonio; hexafluorofosfato de bis(4-octilfenil)yodonio; hexafluoroantimonato de (4-octilfenil)fenilyodonio; hexafluorofosfato de (4-octilfenil)fenilyodonio; hexafluoroantimonato de bis(4-decilfenil)-yodonio; hexafluorofosfato de bis(4-decilfenil)yodonio; hexafluoroantimonato de (4-decilfenil)fenilyodonio; hexafluorofosfato de (4-decilfenil)fenilyodonio; hexafluoroantimonato de (4-octiloxifenil)fenilyodonio; hexafluorofosfato de (4-octiloxifenil)-fenilyodonio; hexafluoroantimonato de (2-hidroxidodeciloxifenil)fenilyodonio; hexafluorofosfato de (2-hidroxidodeciloxifenil)fenilyodonio; tetrafluoroborato de bis(4-hexilfenil)yodonio; tetrafluoroborato de (4-hexilfenil)fenilyodonio; tetrafluoroborato de bis(4-octilfenil)yodonio; tetrafluoroborato de (4-octilfenil)fenilyodonio; tetrafluoroborato de bis(4-decilfenil)yodonio; hexafluoroantimoniato de bis(4-(alquil C₈-C₁₄ mixto)fenil)-yodonio; tetrafluoroborato de (4-decilfenil)fenilyodonio; tetrafluoroborato de (4-octiloxifenil)fenilyodonio; tetrafluoroborato de (2-hidroxidodeciloxifenil)fenilyodonio; tetrafluoroborato de bifenilyodonio; hexafluorofosfato de bifenilyodonio; hexafluoroantimoniato de bifenilyodonio.

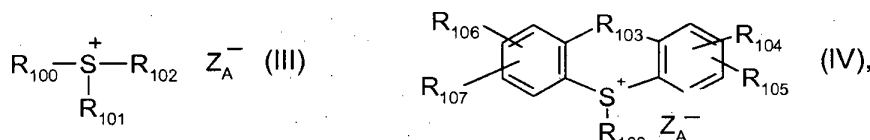
Otros ejemplos ilustrativos de fotoiniciadores de yodonio son hexafluorofosfato de 4-isobutilfenil-4'-metilfenil-yodonio; pentafluoroetilsulfonato de 4-isobutilfenil-4'-metilfenilyodonio; tosilato de 4-isobutilfenil-4'-metilfenilyodonio; nonaflato de 4-isobutilfenil-4'-metil-fenilyodonio; tosilato de 4-isobutilfenil-4'-metilfenilyodonio; 4-metoxifenilsulfonato de 4-isobutilfenil-4'-metil-fenilyodonio; 4-clorofenilsulfonato de 4-isobutilfenil-4'-metilfenilyodonio; 4-fluorofenilsulfonato de 4-isobutilfenil-4'-metilfenilyodonio; 2,4,6-trimetilfenilsulfonato de 4-isobutilfenil-4'-metilfenilyodonio; 2,4,6-(trisisopropil)-fenilsulfonato de 4-isobutilfenil-4'-metilfenilyodonio; 4-dodecilfenilsulfonato de 4-isobutilfenil-4'-metil-fenilyodonio; canfor-10-sulfonato de 4-isobutilfenil-4'-metilfenilyodonio; tetrakis(pentafluorofenil)-borato de 4-isobutilfenil-4'-metilfenilyodonio; tetrakis(pentafluorofenil)-borato de 4-isopropilfenil-4'-metilfenilyodonio; hexafluorofosfato de 4-(2-metilbut-2-il)fenil-4'-metilfenilyodonio; pentafluoroetilsulfonato de 4-(2-metilbut-2-il)fenil-4'-metilfenilyodonio; tetrakis(pentafluorofenil)borato de 4-(2-metilbut-2-il)fenil-4'-metilfenilyodonio; hexafluorofosfato de 4-(2-metilbut-2-il)-fenil-4'-metilfenilyodonio; pentafluoroetilsulfonato de 4-(2-metilbut-2-il)fenil-4'-metil-fenilyodonio; nonaflato de 4-(2-metilbut-2-il)fenil-4'-metil-fenilyodonio; 4-trifluoro-metilfenil-sulfonato de 4-(2-metilbut-2-il)fenil-4'-metilfenilyodonio; tosilato de 4-(2-metilbut-2-il)fenil-4'-metilfenilyodonio; canfor-10-sulfonato de 4-(2-metilbut-2-il)-fenil-4'-metilfenilyodonio; hexafluorofosfato de 4-ciclohexil-4'-metilfenilyodonio; pentafluoroetilsulfonato de 4-ciclohexil-4'-metilfenilyodonio; canfor-10-sulfonato de 4-ciclohexil-4'-metilfenilyodonio; tetrakis(pentafluorofenil)borato de 4-ciclohexil-4'-metilfenil-yodonio; tosilato de 4-ciclohexil-4'-metil-fenilyodonio; hexafluorofosfato de 4-terc-butilfenil-4'-metilfenilyodonio; pentafluoroetilsulfonato de 4-terc-butilfenil-4'-metilfenilyodonio; canfor-10-sulfonato de 4-terc-butilfenil-4'-metilfenilyodonio; tetrakis(pentafluorofenil)borato de 4-terc-butilfenil-4'-metilfenilyodonio; 4-cloro-fenilsulfonato de 4-terc-butilfenil-4'-metilfenilyodonio; 4-fluorofenilsulfonato de 4-terc-butilfenil-4'-metilfenilyodonio; 4-metoxifenilsulfonato de 4-terc-butilfenil-4'-metilfenilyodonio; hexafluorofosfato de 4-terc-butilfenil-4'-metilfenilyodonio; nonafluorobutilsulfonato de 4-isobutilfenil-4'-metilfenilyodonio; hexafluoroantimonato de 4-ciclohexil-4'-metilfenilyodonio; nonafluorobutilsulfonato de 4-(2-metilbut-2-il)fenil-4'-metilfenilyodonio; hexafluorofosfato de 4-isobutil-fenil-2'-metilfenilyodonio; hexafluorofosfato de 4-isobutilfenil-4'-etilfenil-yodonio; y hexafluorofosfato de 4-(dodecil ramificado)-4-metilfenilyodonio.

Se prefieren hexafluorofosfato de 4-isobutilfenil-4'-metilfenilyodonio y tetrakis(pentafluorofenil)-borato de 4-iso-propilfenil-4'-metilfenilyodonio.

El experto en la técnica conoce la preparación de los compuestos fotoiniciadores de yodonio y se describe en la bibliografía. Por ejemplo, se encuentra una divulgación correspondiente en los documentos US 5468902, US 4399071, US 4329300 y US 151175.

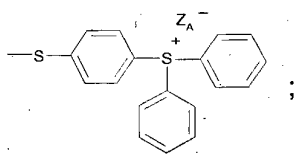
Fotoiniciadores de sal de onio adicionales adecuados en el contexto de la presente invención son por ejemplo *compuestos de sal de sulfonio* tal como se da a conocer por ejemplo en los documentos WO 03/008404 o WO 03/072567.

Ejemplos son compuestos de fórmula (III) o (IV)



en las que

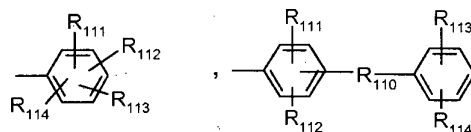
R₁₀₀, R₁₀₁ y R₁₀₂ independientemente entre sí son fenilo no sustituido o fenilo sustituido con -S-fenilo o con



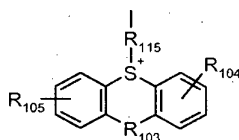
R₁₀₃ es un enlace directo, S, O, CH₂, (CH₂)₂, CO o NR₁₀₉;

5 R₁₀₄, R₁₀₅, R₁₀₆ y R₁₀₇ independientemente entre sí son H, alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₈, alcoxilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, CN, OH, halógeno, alquiltio C₁-C₆, fenilo, naftilo, fenil-alquilo C₁-C₇, naftil-alquilo C₁-C₃, fenoxilo, naftiloxilo, fenil-alquinoxilo C₁-C₇, naftil-alquinoxilo C₁-C₃, fenil-alquenilo C₂-C₆, naftil-alquenilo C₂-C₄, S-fenilo, (CO)R₁₀₉, O(CO)R₁₀₉, (CO)OR₁₀₉, SO₂R₁₀₉ o OSO₂R₁₀₉;

R₁₀₈ es alquilo C₁-C₂₀, hidroxialquilo C₁-C₂₀,



o



10

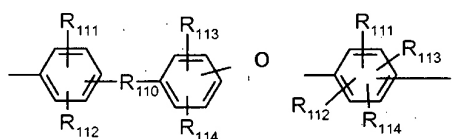
R₁₀₉ es H, alquilo C₁-C₁₂, hidroxialquilo C₁-C₁₂, fenilo, naftilo o bifenililo;

R₁₁₀ es un enlace directo, S, O o CH₂;

R₁₁₁, R₁₁₂, R₁₁₃ y R₁₁₄ independientemente entre sí tienen uno de los significados facilitados para R₁₀₄;

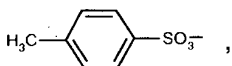
o R₁₁₁ y R₁₁₃ se unen para formar un sistema de anillos condensados con los anillos de benceno a los que se unen;

15 R₁₁₅ es

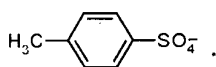


y

Z_A es un anión, especialmente PF₆, SbF₆, AsF₆, BF₄, (C₆F₅)₄B, Cl, Br, HSO₄, CF₃-SO₃, F-SO₃,



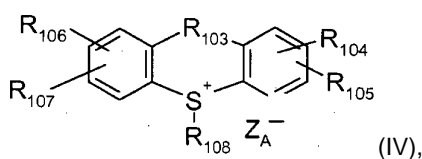
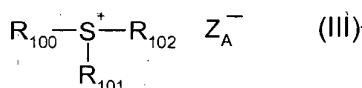
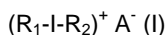
20 CH₃-SO₃, ClO₄, PO₄, NO₃, SO₄, CH₃-SO₄ o



25 Pueden obtenerse sales de sulfonio específicas, por ejemplo, con los nombres comerciales Cyracure® UVI-6990, Cyracure® UVI-6974 (The DOW Chemical Company), Degacure® KI 85 (Degussa), SP-55, SP-150, SP-170 (Asahi Denka), GE UVE 1014 (General Electric), SarCat® KI-85 (= hexafluorofosfato de triarilsulfonio; Sartomer), SarCat® CD 1010 (= hexafluoroantimoniato de triarilsulfonio mixto; Sartomer); SarCat® CD 1011 (= hexafluorofosfato de triarilsulfonio mixto; Sartomer).

En las composiciones y composiciones de fotoiniciador de la invención un fotoiniciador de sal de onio preferido es un compuesto de sal de yodonio, en particular hexafluorofosfato de 4-isobutilfenil-4'-metilfenil-yodonio y tetrakis-(pentafluorofenil)-borato de 4-isopropilfenil-4'-metilfenilyodonio.

5 Las composiciones o composiciones de fotoiniciador según la invención en particular comprenden un fotoiniciador de sal de onio de fórmula (I), (III) o (IV)

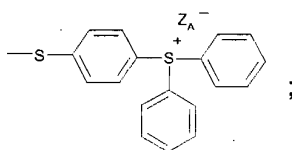


en las que

10 R_1 y R_2 independientemente entre sí son fenilo sustituido con alquilo C_1-C_{24} o alcoxilo C_1-C_{24} ;

A^- es un anión;

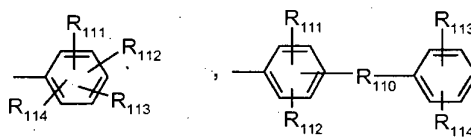
R_{100} , R_{101} y R_{102} independientemente entre sí son fenilo no sustituido o fenilo sustituido con -S-fenilo o con



R_{103} es un enlace directo, S, O, CH_2 , $(CH_2)_2$, CO o NR_{109} ;

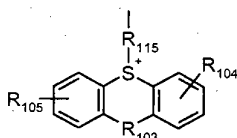
15 R_{104} , R_{105} , R_{106} y R_{107} independientemente entre sí son H, alquilo C_1-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_8 , alcoxilo C_1-C_{20} , alqueno C_2-C_{20} , CN, OH, halógeno, alquiltio C_1-C_6 , fenilo, naftilo, fenol-alquilo C_1-C_7 , naftil-alquilo C_1-C_3 , fenoxilo, naftiloxilo, fenil-alquilo C_1-C_7 , naftil-alquilo C_1-C_3 , fenil-alqueno C_2-C_6 , naftil-alqueno C_2-C_4 , S-fenilo, $(CO)R_{109}$, $O(CO)R_{109}$, $(CO)OR_{109}$, SO_2R_{109} o OSO_2R_{109} ;

R_{108} es alquilo C_1-C_{20} , hidroxialquilo C_1-C_{20} ,



20

o

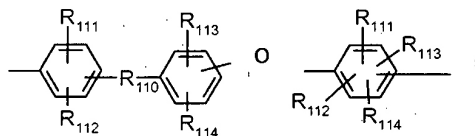


R_{109} es H, alquilo C_1-C_{12} , hidroxialquilo C_1-C_{12} , fenilo, naftilo o bifenílilo; R_{110} es un enlace directo, S, O o CH_2 ;

R_{111} , R_{112} , R_{113} y R_{114} independientemente entre sí tienen uno de los significados facilitados para R_{104} ;

25 o R_{111} y R_{113} se unen para formar un sistema de anillos condensados con los anillos de benceno a los que se unen;

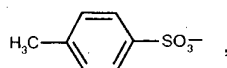
R₁₁₅ es



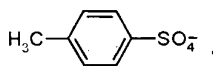
y

Z_A es un anión, especialmente PF₆⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻, BF₄⁻, (C₆F₅)₄B⁻, Cl⁻, Br⁻, HSO₄⁻, CF₃-SO₃⁻, F-SO₃⁻,

5



CH₃-SO₃⁻, ClO₄⁻, PO₄⁻, NO₃⁻, SO₄⁻, CH₃-SO₄⁻ o



Se prefieren composiciones tal como se describió anteriormente, en las que el fotoiniciador de sal de onio es de fórmula (I).

10 Aniones A⁻ preferidos son SbF₆⁻, PF₆⁻ y (B(C₆F₅))₄⁻.

Las composiciones según la invención pueden comprender mezclas de una o más sales de onio diferentes, por ejemplo mezclas de una o más sales de yodonio diferentes, mezclas de una o más sales de sulfonio diferentes, así como mezclas de una o más sales de yodonio y de sulfonio diferentes.

15 El contenido de eliminador de humedad en las composiciones de la presente invención es por ejemplo de desde el 0,01% en peso hasta el 10% en peso o desde el 0,1% en peso hasta el 10% en peso, preferiblemente desde el 0,5% en peso hasta el 10% en peso, especialmente desde el 0,1% en peso hasta el 5% en peso o desde el 0,5% en peso hasta el 5% en peso, basado en la composición total. (% en peso se refiere a porcentaje en peso).

20 El contenido de estabilizadores seleccionados del grupo que consiste en estabilizadores de nitroxilo impedidos estéricamente, antioxidantes fenólicos impedidos estéricamente, estabilizadores de fósforo orgánico y mezclas de los mismos en las composiciones de la presente invención es por ejemplo de desde el 10⁻⁴% en peso hasta el 2% en peso, preferiblemente desde el 10⁻⁴% en peso hasta el 1% en peso, especialmente desde el 10⁻⁴% en peso hasta el 0,5% en peso o desde el 10⁻⁴% en peso hasta el 0,1% en peso.

La razón en peso de eliminador de humedad con respecto a estabilizador es por ejemplo de desde 100-0,1 hasta 100-10.

25 En las composiciones de esta invención, los fotoiniciadores de sal de onio están presentes por ejemplo en una cantidad de desde aproximadamente el 0,05% hasta aproximadamente el 15% en peso o desde aproximadamente el 0,1% hasta aproximadamente el 10% en peso, preferiblemente desde aproximadamente el 0,5% hasta aproximadamente el 5% en peso, basado en el peso de la composición.

30 La composición fotocurable se estabiliza además por ejemplo mediante un estabilizador adicional seleccionado de estabilizadores de nitroxilo impedidos, antioxidantes fenólicos impedidos estéricamente y/o estabilizadores de fósforo orgánico. Las mezclas de eliminador de humedad y estabilizadores adicionales se preparan por ejemplo preparando en primer lugar una disolución de 1-50 partes en peso de estabilizador en un disolvente libre de agua. Tras la disolución del estabilizador sólido, se añade la cantidad deseada de 10-500 partes en peso de la zeolita mientras se agita. En la siguiente etapa, se evapora el disolvente a una temperatura de 20-150°C. Este procedimiento garantiza una distribución homogénea de los estabilizadores en el polvo. El disolvente es por ejemplo acetato de butilo.

40 El eliminador de humedad junto con los estabilizadores se emplea para proporcionar estabilidad en vida útil de almacenamiento a una composición fotocurable formulada catiónicamente, o asimismo, se añade directamente a un fotoiniciador de sal de onio, y proporciona de ese modo estabilidad en vida útil de almacenamiento a una composición curable formulada posteriormente.

Por consiguiente, otro objeto de esta invención es una composición de fotoiniciador catiónico que comprende

al menos un fotoiniciador de sal de onio;

al menos un eliminador de humedad; y

5 al menos un estabilizador seleccionado del grupo que consiste en estabilizadores de nitroxilo impedidos estéricamente, antioxidantes fenólicos impedidos estéricamente, estabilizadores de fósforo orgánico y mezclas de los mismos.

Opcionalmente están presentes sensibilizadores en las composiciones de esta invención. Ejemplos son compuestos de la clase de hidrocarburos aromáticos, normalmente antraceno y sus derivados, del grupo de las xantonas, benzofenonas y los derivados de los mismos, tal como cetona de Michler, bases de Mannich o bis(p-N,N-dimetilaminobenciliden)acetona. También son adecuados la tioxantona y los derivados de la misma, normalmente isopropiltioxanantona; o colorantes, tales como acridinas, triarilmetanos, por ejemplo verde malaquita, indolinas, tiazinas, por ejemplo azul de metileno, oxazinas, fenazinas, normalmente safranina, o rodaminas. Son particularmente adecuados compuestos de carbonilo aromáticos, tales como benzofenona, tioxantona, antraquinona y derivados de 3-acil-coumarina, y también 3-(aróilmetileno)-tiazolinas, así como los colorantes eosina, rodamina y eritrosina. Sensibilizadores preferidos son los seleccionados del grupo que consiste en los antracenos, xantonas, benzofenonas y tioxantonas, preferiblemente isopropiltioxantona.

Los sensibilizadores están presentes en la composición que va a curarse por ejemplo en una cantidad de desde aproximadamente el 0,05 hasta aproximadamente el 10% en peso, por ejemplo desde aproximadamente el 0,1 hasta el 5% en peso, preferiblemente desde aproximadamente el 0,1 hasta el 2 % en peso, basado en el peso de la composición.

Las composiciones según la invención comprenden adicionalmente de manera opcional fotoiniciadores adicionales, tales como, por ejemplo, fotoiniciadores catiónicos, formadores de fotoácido en cantidades de desde el 0,01 hasta el 15% en peso, por ejemplo desde el 0,1 hasta el 5% en peso, basado en el peso de la composición.

Además, pueden estar presentes aditivos adicionales habituales en la técnica en las composiciones curables de esta invención. Tales aditivos se añaden a las composiciones en cantidades habituales en la técnica y conocidas generalmente por el experto. Ejemplos típicos de tales aditivos son estabilizadores frente a la luz, tales como absorbentes de UV, normalmente los del tipo hidroxifenilbenzotriazol, hidroxil-fenilbenzofenona, amida de ácido oxálico o hidroxifenil-s-triazina.

Otros aditivos habituales incluyen por ejemplo inhibidores térmicos, abrillantadores ópticos, cargas y pigmentos, pigmentos anticorrosivos, pigmentos conductores, así como pigmentos blancos y de color, colorantes agentes antiestáticos, promotores de adhesión, agentes humectantes, auxiliares de flujo, lubricantes, ceras, agentes anti-adhesivos, dispersantes, emulsionantes, antioxidantes, cargas, por ejemplo talco, yeso, ácido silícico, rutilo, negro de carbono, óxido de zinc, óxidos de hierro, aceleradores de reacción, espesantes, agentes opacificantes, antiespumantes y otros adyuvantes habituales, por ejemplo, en tecnología de laca y recubrimiento.

Las composiciones según la presente invención pueden comprender tintes y/o pigmentos blancos o de color.

Las composiciones según la presente invención también pueden comprender componentes curables térmicamente.

Las composiciones curables según la presente invención también pueden comprender componentes polimerizables por radicales libres tales como monómeros, oligómeros o polímeros etilénicamente insaturados. Los materiales adecuados contienen al menos un doble enlace etilénicamente insaturado y pueden experimentar polimerización por adición. Cuando se añaden componentes polimerizables por radicales libres a las composiciones de esta invención, puede ser ventajoso añadir uno o más fotoiniciadores de radicales libres, por ejemplo benzofenona y derivados de la misma, acetofenona y derivados de la misma u óxidos de mono- o bis-acilfosfina. Compuestos curables por radicales libres y fotoiniciadores de radicales libres que pueden usarse adicionalmente se dan a conocer por ejemplo en el documento US 6306555.

Las composiciones según la invención pueden usarse en numerosas aplicaciones, por ejemplo para la preparación de composiciones de recubrimiento de superficie tales como recubrimientos industriales líquidos, recubrimientos de bobinas, recubrimientos de latas, composiciones de recubrimiento en polvo, tintas de impresión, planchas de impresión, compuestos dentales, resinas de estereolitografía, adhesivos, recubrimientos antiadhesivos, filtros de color, materiales resistentes o materiales de registro de imágenes.

Por tanto, el objeto de la invención también es el uso de la composición tal como se describió anteriormente para la preparación de un recubrimiento de superficie, un recubrimiento industrial líquido, un recubrimiento de bobinas, un

recubrimiento de latas, un recubrimiento en polvo, una tinta de impresión, una plancha de impresión, una composición dental, una resina de estereolitografía, un adhesivo, un recubrimiento antiadhesivo, un filtro de color, un material resistente o un material de registro de imágenes.

5 Para el uso de una formulación en la solicitud indicada anteriormente, por ejemplo, en un recubrimiento, es crucial una estabilidad en vida útil de almacenamiento suficiente de la formulación. Una estabilidad en vida útil de almacenamiento suficiente se caracteriza por ejemplo por un perfil reológico estable, velocidad de curado constante y propiedades de película en seco tales como resistencia a disolventes, adhesión, estabilidad de color y estabilidad a la intemperie. Además es importante que la composición mantenga una viscosidad constante antes y durante la aplicación al sustrato y antes de la reticulación con el fin de garantizar una fluidez constante de la composición para la aplicación del recubrimiento.

10 Intervalos de viscosidad de recubrimientos líquidos procesados (producidos o aplicados) a temperaturas de entre 0°C y 80°C son por ejemplo de desde aproximadamente 1 mPas hasta 20000 mPas, por ejemplo desde 10 mPas hasta 12000 mPas, preferiblemente desde 10 mPas hasta 8000 mPas. Independientemente del valor absoluto de la viscosidad, es necesario mantener el valor de viscosidad inicial de la composición, lo que se logra en la composición de la presente invención.

El intervalo de grosor de capa incluye generalmente valores de desde aproximadamente 0,1 µm hasta más de 100 µm, por ejemplo desde 1 µm hasta 500 µm, preferiblemente desde 0,5 micrómetros hasta 50 micrómetros.

Otras propiedades relevantes en aplicaciones de recubrimiento son por ejemplo el brillo y la turbidez del recubrimiento curado. La composición reivindicada actualmente proporciona buenas propiedades de turbidez y brillo.

20 El recubrimiento del sustrato se efectúa por ejemplo aplicando una composición líquida, una disolución o suspensión al sustrato.

En el procedimiento de curado de las presentes composiciones, la irradiación ultravioleta (UV) se lleva a cabo habitualmente con luz que tiene una longitud de onda en el intervalo de 200 nm a 600 nm. La radiación adecuada incluye por ejemplo luz solar o luz de fuentes luminosas artificiales. Las fuentes luminosas que van a usarse incluyen un gran número de una variedad de tipos muy amplia. Las fuentes luminosas adecuadas son fuentes puntuales así como series de lámparas reflectoras (tapices de lámparas). Ejemplos típicos son: lámparas de arco de carbono, lámparas de arco de xenón, lámparas de mercurio (presión media, alta y baja), cuando se desea dopado con haluros metálicos (lámparas de haluros metálicos), lámparas de vapor de metal excitado por microondas, lámparas de excímero, lámparas de neón superactivas, lámparas fluorescentes, lámparas de filamento de argón, lámparas de destellos, lámparas de reflectoras fotográficas, diodos emisores de luz (LED), haces de electrones y rayos X. La distancia entre la lámpara y el sustrato que va a irradiarse puede variar dependiendo de la necesidad de uso final y del tipo de lámpara o de la intensidad de la lámpara, por ejemplo desde aproximadamente 2 cm hasta aproximadamente 150 cm. También son adecuadas fuentes de luz láser, por ejemplo láser de excímero. También es posible usar láser en el intervalo visible. El tiempo de irradiación (tiempo de exposición) oscila habitualmente por ejemplo entre aproximadamente medio segundo hasta uno o varios minutos, por ejemplo de 0,5 s a 60 s o de 1 s a 20 s etc.

Normalmente, las composiciones según la invención se disuelven en un disolvente adecuado antes de la aplicación al sustrato. Los ejemplos de tales disolventes incluyen dicloruro de etileno, ciclohexanona, ciclopentanona, 2-heptanona, γ -butirolactona, metil etil cetona, monometil éter de etilenglicol, monoetil éter de etilenglicol, acetato de 2-metoxietilo, acetato de 2-etoxietilo, 2-etoxietanol, dimetil éter de dietilglicol, acetato de monoetil éter de etilenglicol, monometil éter de propilenglicol, acetato de monometil éter de propilenglicol, tolueno, acetato de etilo, lactato de metilo, lactato de etilo, propionato de metilmetoxilo, propionato de etiletoxilo, piruvato de metilo, piruvato de etilo, piruvato de propilo, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona y tetrahidrofurano. Tales disolventes pueden usarse por ejemplo individualmente o en combinaciones. Los ejemplos preferidos de disolventes incluyen ésteres, tales como acetato de 2-metoxietilo, acetato de monoetil éter de etilenglicol, acetato de monometil éter de propilenglicol, propionato de metilmetoxil, propionato de etiletoxio y lactato de etilo.

Opcionalmente se añade un tensioactivo al disolvente. Ejemplos de tensioactivos adecuados son tensioactivos no iónicos, tales como alquil éteres de polioxietileno, por lauril éter de polioxietileno, estearil éter de polioxietileno, acetil éter de polioxietileno y oleil éter de polioxietileno; alquil-aril éteres de polioxietileno, por ejemplo octilfenol éter de polioxietileno y nonilfenol éter de polioxietileno; copolímeros de bloque de polioxietileno/polioxipropileno, ésteres de sorbitol/ácidos grasos, por ejemplo monolaurato de sorbitol, monopalmitato de sorbitol, monoestearato de sorbitol, monooleato de sorbitol, trioleato de sorbitol; tensioactivos fluoroquímicos, tales como F-top EF301, EF303 y EF352 (New Akita Chemical Company, Japón), Megafac F171 y F17.3 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc., Japón), Fluorad FC 430 y FC431 (Sumitomo #M Ltd., Japón), Asahi Guard AG710 y Surfion S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105 y SC106 (Asahi Grass Col, Ltd., Japón); polímero de organosiloxano KP341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Japón); y (co)polímeros acrílicos o metacrílicos Poliflow Now.75 y NO.95 (Kyoisha Chemical Co., Ltd., Japón).

Generalmente, la proporción de tensioactivo en la composición es por ejemplo de desde aproximadamente 2 partes en peso o menos, por ejemplo 0,1 partes en peso o menos, por 100 partes en peso de contenido en sólidos en la composición. Los tensioactivos pueden usarse individualmente o en combinaciones.

5 La disolución de la composición según la invención se aplica uniformemente a un sustrato por medio de métodos conocidos generalmente ya descritos anteriormente. Los grosores de capa adecuados también se han indicado ya anteriormente.

La invención se refiere además a un método para la fotopolimerización o reticulación de una composición que comprende

al menos un compuesto polimerizable catiónicamente,

10 al menos un fotoiniciador de sal de onio,

al menos un eliminador de humedad, y

al menos un estabilizador seleccionado del grupo que consiste en estabilizadores de nitroxilo impedidos estéricamente, antioxidantes fenólicos impedidos estéricamente, estabilizadores de fósforo orgánico y mezclas de los mismos,

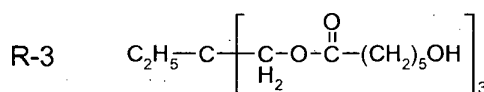
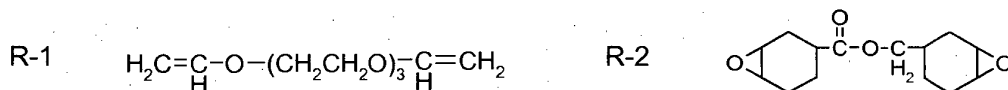
15 caracterizado porque la composición se somete a radiación que tiene una longitud de onda en el intervalo de 200 nm a 600 nm; así como a un método para la preparación de un recubrimiento de superficie, un recubrimiento industrial líquido, un recubrimiento de bobinas, un recubrimiento de latas, un recubrimiento en polvo, una tinta de impresión, una plancha de impresión, una composición dental, una resina de estereolitografía, un adhesivo, un recubrimiento antiadhesivo, un filtro de color, un material resistente o un material de registro de imágenes.

20 Otro objeto de la invención es un sustrato recubierto que está recubierto sobre al menos una superficie con una composición tal como se describió anteriormente.

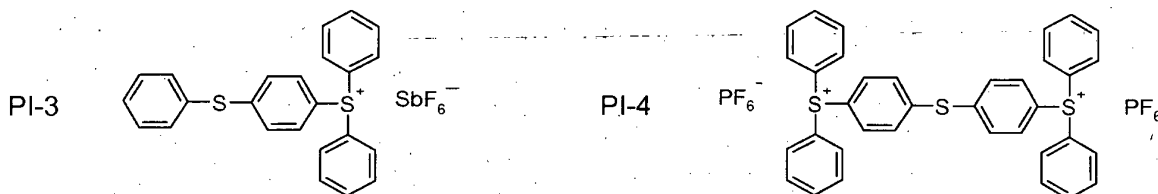
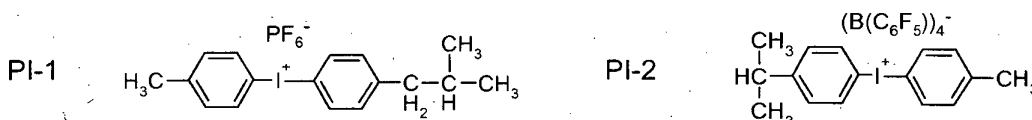
Los ejemplos que siguen ilustran la invención en más detalle. Las partes y porcentajes son, como en el resto de la descripción y en las reivindicaciones, en peso, a menos que se indique otra cosa.

Los siguientes compuestos se emplean en ejemplos de trabajo.

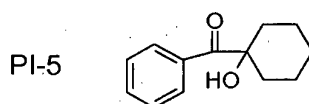
25 Componentes curables catiónicamente:



Fotoiniciadores:

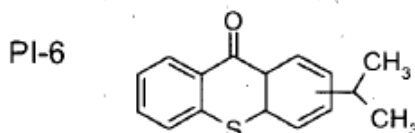


30

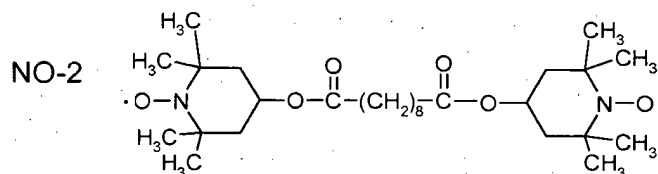
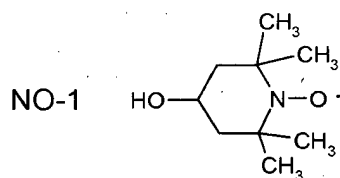


Fotosensibilizador:

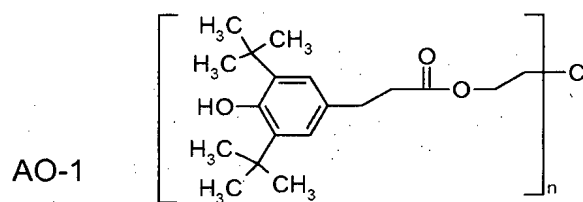
(isopropiltioxantona)



5 Estabilizadores de nitroxilo impedidos:

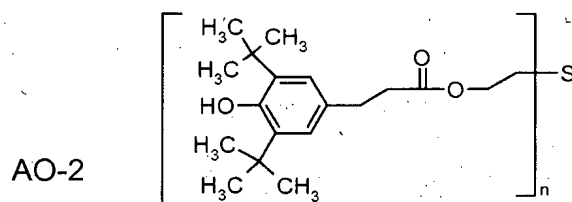


Antioxidantes fenólicos impedidos estéricamente:



n = 4

IRGANOX® 1010 (Ciba Specialty Chemicals)



n = 2

IRGANOX® 1035 (Ciba Specialty Chemicals)

10 [PI-1, PI-5 y PI-6 están disponibles de Ciba Specialty Chemicals con los nombres comerciales IRGACURE® 250, IRGACURE® 184 y DAROCUR® ITX]

La preparación de la mezcla de estabilizador basada en las zeolitas y estabilizadores de nitroxilo impedidos o antioxidantes fenólicos impedidos estéricamente en los siguientes ejemplos 1 y 2 se realiza tal como sigue:

15 El procedimiento se basa en una disolución preparada de 50 partes de un disolvente orgánica (acetato de butilo) y 0,5 partes de estabilizadores de nitroxilo impedidos (o antioxidante fenólico respectivamente). Se añaden 50 partes de zeolita con agitación tras la disolución de los estabilizadores sólidos. En la siguiente etapa, se evapora el disolvente a una temperatura de 50°C. Este procedimiento garantiza una distribución homogénea de los estabilizadores en el polvo.

Ejemplo 1

20 Se prepara una composición fotocurable con una mezcla en peso de 56,5 : 36,9 de resinas R-2:R-3 y 4 pph, en peso, de fotoiniciador catiónico PI-1, 2 pph en peso de fotoiniciador de radicales libres PI-5, 0,5 pph en peso de sensibilizador PI-6 y 0,1 pph de Byk 306 (proporcionado por Byk) como agente de nivelación. La composición recién preparada muestra una viscosidad de 600 mPas. Tras un periodo de 84 días a 40°C, la formulación no estabilizada muestra una viscosidad de 5000 mPas; la formulación estabilizada con 2 pph basada en una mezcla de 99 partes de zeolita (SYLOSIV A 300 de Grace Davison) y 1 parte de estabilizador de nitroxilo NO-1 tiene una viscosidad de 790 mPas, la formulación estabilizada con 2 pph basada en una mezcla de 95 partes de zeolita y 5 partes de antioxidante fenólico impedido estéricamente AO-1 tiene una viscosidad de 840 mPas, la formulación estabilizada

25

ES 2 603 838 T3

con 2 pph de zeolita tiene una viscosidad de 1200 mPas. En la tabla 1 siguiente se facilita una revisión.

Tabla 1

Muestra – Estabilizador	Viscosidad tras 0 días	Viscosidad tras 84 días (40°C)
Sin estabilizador	600 mPas	5000 mPas
2 pph (99% de zeolita / 1% de estabilizador de nitroxilo NO-1)	600 mPas	790 mPas
2 pph (95% de zeolita / 5% de antioxidante fenólico AO-1)	600 mPas	840 mPas
2 pph de zeolita	600 mPas	1200 mPas
1,50 pph de AO-1	600 mPas	2730 mPas

Ejemplo 2

5 Se prepara una composición fotocurable con una razón en peso a 57,9 : 37,9 de resinas R-2:R-3 y 4,1 pph, en peso, de fotoiniciador catiónico PI-3 y 0,1 pph de un agente de nivelación. La composición recién preparada muestra una viscosidad de 540 mPas. Tras un periodo de 84 días a 40°C, la formulación no estabilizada muestra una viscosidad de 3800 mPas; la formulación estabilizada con 2 pph basada en una mezcla de 99 partes de zeolita y 1 parte de estabilizador de nitroxilo NO-1 tiene una viscosidad de 660 mPas, la formulación estabilizada con 2 pph de zeolita tiene una viscosidad de 670 mPas. En la tabla 2 se facilita una revisión de los resultados.

10

Tabla 2

Muestra – Estabilizador	Viscosidad tras 0 días	Viscosidad tras 84 días (40°C)
Sin estabilizador	540 mPas	3800 mPas
2 pph (99% de zeolita / 1% de estabilizador de nitroxilo)	540 mPas	660 mPas
2 pph de zeolita	540 mPas	670 mPas

REIVINDICACIONES

1. Composición fotocurable catiónica que comprende

al menos un compuesto polimerizable catiónicamente,

5 al menos un fotoiniciador de sal de onio, al menos un eliminador de humedad y al menos un estabilizador seleccionado del grupo que consiste en estabilizadores de nitroxilo impedidos estéricamente, antioxidantes fenólicos impedidos estéricamente, estabilizadores de fósforo orgánico y mezclas de los mismos.

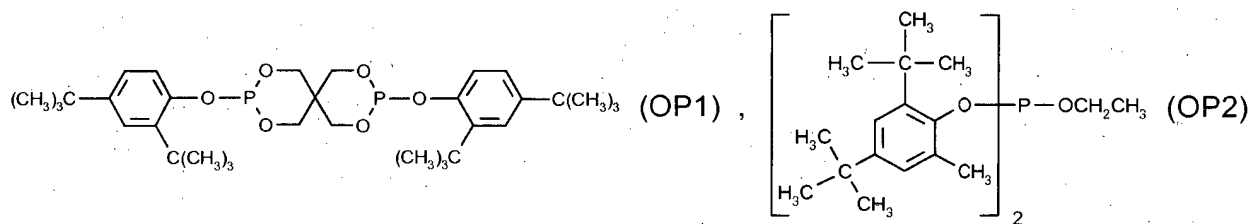
2. Composición según la reivindicación 1, en la que el eliminador de humedad es una zeolita activada sustancialmente libre de agua u ortoformiato de trietilo.

10 3. Composición según la reivindicación 1, en la que el estabilizador es un compuesto de nitroxilo impedido estéricamente.

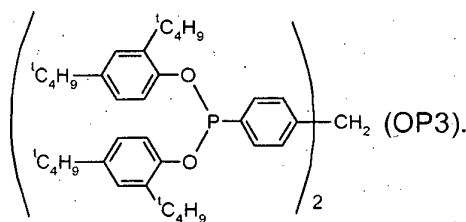
4. Composición según la reivindicación 1, en la que el antioxidante fenólico se selecciona del grupo que consiste en un éster del ácido beta-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico con un alcohol monohidroxilado o un alcohol polihidroxilado o un tiol.

15 5. Composición según la reivindicación 3, en la que el estabilizador de nitroxilo es bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)sebacato o 4-hidroxi-1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

6. Composición según la reivindicación 3, en la que el estabilizador de fósforo orgánico se selecciona del grupo que consiste en

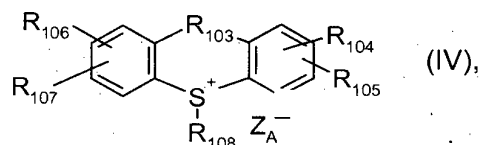
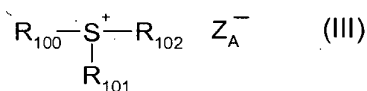
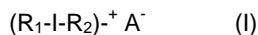


y



20

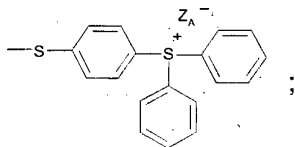
7. Composición según la reivindicación 1, en la que el fotoiniciador de sal de onio es de fórmula (I), (III) o (IV)



25 en las que R₁ y R₂ independientemente entre sí son fenilo sustituido con alquilo C₁-C₂₄ o alcoxilo C₁-C₂₄;

A⁻ es un anión;

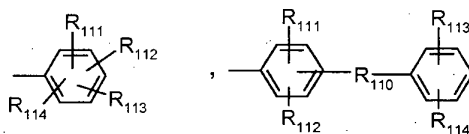
R₁₀₀, R₁₀₁ y R₁₀₂ independientemente entre sí son fenilo no sustituido o fenilo sustituido con -S-fenilo o con



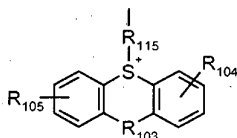
R₁₀₃ es un enlace directo, S, O, CH₂, (CH₂)₂, CO o NR₁₀₉;

5 R₁₀₄, R₁₀₅, R₁₀₆ y R₁₀₇ independientemente entre sí son H, alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₈, alcoxilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, CN, OH, halógeno, alquiltio C₁-C₆, fenilo, naftilo, fenil-alquilo C₁-C₇, naftil-alquilo C₁-C₃, fenoxilo, naftiloxilo, fenil-alquioxilo C₁-C₇, naftil-alquioxilo C₁-C₃, fenil-alqueno C₂-C₆, naftil-alqueno C₂-C₄, S-fenilo, (CO)R₁₀₉, O(CO)R₁₀₉, (CO)OR₁₀₉, SO₂R₁₀₉ o OSO₂R₁₀₉;

R₁₀₈ es alquilo C₁-C₂₀, hidroxialquilo C₁-C₂₀,



10 o



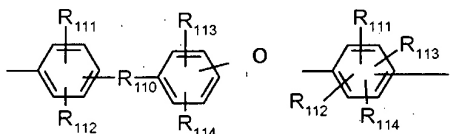
R₁₀₉ es H, alquilo C₁-C₁₂, hidroxialquilo C₁-C₁₂, fenilo, naftilo o bifenililo;

R₁₁₀ es un enlace directo, S, O o CH₂;

R₁₁₁, R₁₁₂, R₁₁₃ y R₁₁₄ independientemente entre sí tienen uno de los significados facilitados para R₁₀₄;

15 o R₁₁₁ y R₁₁₃ se unen para formar un sistema de anillos condensados con los anillos de benceno a los que se unen;

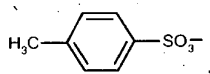
R₁₁₅ es



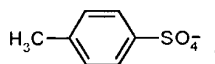
y

Z_A es un anión, especialmente PF₆, SbF₆, AsF₆, BF₄, (C₆F₅)₄B, Cl, Br, HSO₄, CF₃-SO₃, F-SO₃,

20



CH₃-SO₃, ClO₄, PO₄, NO₃, SO₄, CH₃-SO₄ o



8. Composición según la reivindicación 7, en la que el fotoiniciador de sal de onio es de fórmula (I).

9. Composición según la reivindicación 1, en la que el contenido de eliminador de humedad es de desde el 0,01

hasta el 20% en peso.

10. Composición según la reivindicación 1, en la que el contenido del estabilizador es de desde el 10^{-4} hasta el 1% en peso, basado en la composición total.

5 11. Composición según la reivindicación 1, en la que la razón en peso del eliminador de humedad con respecto al estabilizador es de desde 100-0,1 hasta 100-10.

12. Composición de fotoiniciador catiónico que comprende

al menos un fotoiniciador de sal de onio;

al menos un eliminador de humedad; y

10 al menos un estabilizador seleccionado del grupo que consiste en estabilizadores de nitroxilo impedidos estéricamente, antioxidantes fenólicos impedidos estéricamente, estabilizadores de fósforo orgánico y mezclas de los mismos.

13. Método para la fotopolimerización o reticulación de una composición que comprende

al menos un compuesto polimerizable catiónicamente,

al menos un fotoiniciador de sal de onio,

15 al menos un eliminador de humedad, y

al menos un estabilizador seleccionado del grupo que consiste en estabilizadores de nitroxilo impedidos estéricamente, antioxidantes fenólicos impedidos estéricamente, estabilizadores de fósforo orgánico y mezclas de los mismos,

20 caracterizado porque la composición se somete a radiación que tiene una longitud de onda en el intervalo de 200 nm a 600 nm.

25 14. Uso de la composición según la reivindicación 1 para la preparación de un recubrimiento de superficie, un recubrimiento industrial líquido, un recubrimiento de bobinas, un recubrimiento de latas, un recubrimiento en polvo, una tinta de impresión, una plancha de impresión, una composición dental, una resina de estereolitografía, un adhesivo, un recubrimiento antiadhesivo, un filtro de color, un material resistente o un material de registro de imágenes.

15. Método según la reivindicación 13 para la preparación de un recubrimiento de superficie, un recubrimiento industrial líquido, un recubrimiento de bobinas, un recubrimiento de latas, un recubrimiento en polvo, una tinta de impresión, una plancha de impresión, una composición dental, una resina de estereolitografía, un adhesivo, un recubrimiento antiadhesivo, un filtro de color, un material resistente o un material de registro de imágenes.

30 16. Sustrato recubierto que está recubierto sobre al menos una superficie con una composición según la reivindicación 1.