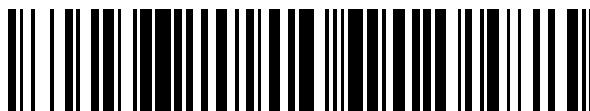


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 621**

51 Int. Cl.:

C08F 2/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.10.2013 PCT/EP2013/071784**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.05.2014 WO2014063997**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2013 E 13785832 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2016 EP 2909243**

54 Título: **3-cetocumarinas para el fotocurado por LED**

30 Prioridad:

22.10.2012 IT VA20120041

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

19.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MORONE, MARIKA;
BERNINI FREDDI, ANDREA;
NORCINI, GABRIELE;
FLORIDI, GIOVANNI y
LI BASSI, GIUSEPPE**

74 Agente/Representante:

TORNER LASALLE, Elisabet

ES 2 617 621 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

3-cetocumarinas para el fotocurado por LED

Campo técnico

5 La presente invención versa sobre 3-cetocumarinas que pueden ser usadas como fotoiniciadores en el fotocurado por LED y sobre un procedimiento de fotocurado de composiciones que comprenden dichas 3-cetocumarinas.

Técnica anterior

Los sistemas fotopolimerizables contienen fotoiniciadores que poseen en la molécula un grupo funcional que, por exposición a radiación lumínica de la longitud de onda apropiada, generan radicales capaces de iniciar la polimerización.

10 Entre las fuentes de radiación lumínica usadas en este campo, los diodos emisores de luz (LED), una fuente de luz de semiconductores, han sido objeto de desarrollo significativo en los últimos años por las ventajas de su funcionamiento a baja temperatura y su vida útil sumamente larga en comparación con lámparas convencionales de curado de arco de mercurio de presión media. Las lámparas LED son ventajosas por el tamaño inherentemente
15 pequeño de las unidades LED, su mayor vida útil, su robustez y su capacidad de ser fácilmente diseñadas, por ejemplo formando sistemas de impresión comercial.

20 Cuando se usan lámparas LED para fotocurar tintas y revestimientos, es necesario usar sistemas fotoiniciadores seleccionados que están sintonizados a la longitud de onda de esta fuente lumínica. Aunque las lámparas de arco de mercurio normalmente tienen un espectro policromo de emisión, emitiendo luz en todas las regiones del espectro UV-visible de 200 a 450 nm, las lámparas LED suelen tener una sola banda de emisión en el intervalo de 365-420 nm.

25 Así, se requieren fotoiniciadores, que absorben en la región entre 365 nm y 420 nm, para hacer pleno uso del reciente desarrollo de LED de potencia creciente. Además, dado que suele requerirse una concentración elevada de sustancia fotoactiva para aplicaciones LED, los fotoiniciadores deberían tener una elevada compatibilidad con el sistema fotopolimerizable. Las tioxantonas, tales como la tioxantona isopropilica (ITX) y sus derivados, y los óxidos de acilfosfina son fotoiniciadores usados comúnmente en este campo.

30 Desgraciadamente, los derivados de tioxantona usados comúnmente como fotoiniciadores y como sensibilizadores son propensos a volverse amarillos al quedar al descubierto, formando con ello productos de degradación con estabilidad limitada. En consecuencia, el amarilleo original puede cambiar imprevisiblemente al almacenarse. Especialmente en la formación de imágenes, por ejemplo, en la impresión por chorro de tinta, este comportamiento de amarilleo inestable hace muy difícil el control del tono de la imagen en la imagen final.

Los iniciadores de óxidos de acilfosfina, por otro lado, dan como resultado productos de degradación medios volátiles de tipo aldehído que producen un olor de fondo en los revestimientos curados o en la imagen impresa, lo que tampoco es aceptable. Además, el uso de grandes cantidades de iniciadores de óxidos de acilfosfina crea varios problemas de salud y seguridad.

35 Las alfa-dicetonas, tales como la canforquinona y sus derivados y la 1-fenil propandiona, son ejemplos de diferentes fotoiniciadores que han sido usados en combinación con fuentes lumínicas LED, particularmente para aplicaciones dentales, pero, desgraciadamente, su actividad es muy baja, en particular en un sistema pigmentado.

40 Por lo tanto, hay una creciente demanda de desarrollo de fotoiniciadores diferentes, que absorban en la región entre 365 nm y 420 nm, que tengan un comportamiento de amarilleo previsible, buena reactividad fotoquímica, ningún producto de degradación oloroso y ningún inconveniente para la salud o la seguridad. Hace tiempo que los derivados de cumarina fueron propuestos como fotoiniciadores y, en particular, como sensibilizadores que operan a longitudes de onda de hasta aproximadamente 550 nm, pero siempre usando lámparas actínicas de amplio espectro.

45 El documento GB 1.578.662 describe una composición que comprende un material insaturado sensible a la radiación o un material de azida fotopolimerizable, material que contiene, como sensibilizador, un compuesto de 3-cumarina sustituida, que también puede ser una 3-cetocumarina. El documento US 4.278.751 da a conocer una composición fotopolimerizable que contiene al menos un compuesto polimerizable que contiene insaturaciones etilénicas, un activador (fotoiniciador) de la fotopolimerización y un sensibilizador de cetocumarina de amina sustituida. Fuentes lumínicas que pueden ser usadas incluyen fuentes lumínicas de amplio espectro, filtradas o no
50 filtradas, incluyendo arcos de xenón o carbón y fuentes de espectro estrecho, tales como lámparas de mercurio.

El documento US 4.289.844 da a conocer una composición fotopolimerizable que contiene al menos un compuesto polimerizable que tiene un compuesto polimerizable que contiene una insaturación etilénica, un activador (fotoiniciador) de la fotopolimerización y un sensibilizador, seleccionado entre 3-cetocumarinas que contienen un

grupo alquilo o alqueno C₁ - C₁₂ o un grupo carbocíclico o un grupo heterocíclico que tiene 5-20 átomos de carbono y heteroátomos. En esta patente se usa una lámpara de mercurio de presión media como fuente lumínica.

5 El documento EP 2 388 146 da a conocer un procedimiento de impresión que comprende una primera etapa de imprimir una composición de tinta que comprende una cumarina, un iniciador de fotopolimerización, un compuesto etilénicamente insaturado y un colorante en un material que ha de ser impreso, y una etapa de curado de irradiación de rayos ultravioleta que tienen una longitud de onda máxima a entre 375 y 395 nm por medio de un diodo emisor de luz para curar la composición de tinta impresa.

10 El documento WO 2008/040650 da a conocer una composición fotocurable que comprende (a) al menos un compuesto fotopolimerizable etilénicamente insaturado, que es un acrilato de poliéster, (b) al menos un fotoiniciador del tipo fenilglioxilato, y (c) al menos un colorante, que es un colorante no blanco absorbente de luz UV y visible corta.

15 Los inventores hallaron con sorpresa que derivados específicos de 3-cetocumarinas aromáticas presentan una alta velocidad de curado al ser expuestos a una fuente lumínica LED con una longitud de onda comprendida entre 365 y 420 nm en comparación con fotoiniciadores del estado de la técnica y con otras 3-cetocumarinas. No presentan el comportamiento no deseado de amarilleo y mantienen a la vez una compatibilidad superior con sistemas fotopolimerizables.

20 Por lo tanto, el objeto de la presente invención son derivados aromáticos específicos de 3-cetocumarina y un procedimiento de fotocurado de composiciones fotopolimerizables, que incluyen estos derivados aromáticos como fotoiniciadores y como sensibilizadores. Se ha descubierto que tales composiciones fotopolimerizables son adecuadas para su inclusión en composiciones de tinta o revestimiento que son curables al quedar expuestas a radiación procedente de una fuente lumínica LED.

En el presente texto, con sensibilizador se quiere decir un compuesto que, mediante un proceso de transferencia de energía, activa el fotoiniciador a una longitud de onda en la que el fotoiniciador por sí solo no sería reactivo.

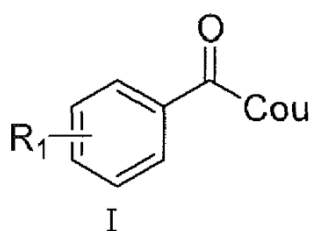
Descripción de la invención

25 Es un objeto de la presente invención un procedimiento de fotocurado de composiciones fotopolimerizables, procedimiento que comprende:

l) preparar una composición fotopolimerizable que comprende:

30 a) del 50 al 99,9% en peso, preferentemente del 70 al 98,9% en peso, de al menos un compuesto etilénicamente insaturado;

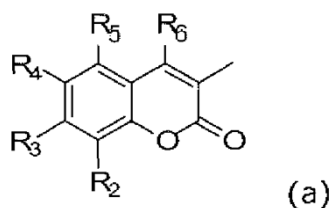
b) del 0,1 al 35% en peso, preferentemente del 0,1 al 20% en peso, y más preferentemente del 0,2 al 15% en peso, de al menos una 3-cetocumarina de fórmula I:



en la que:

35 R₁ es un grupo alquilo C₂-C₁₂ sustituido o no sustituido;

Cou es un grupo cumarina de fórmula:



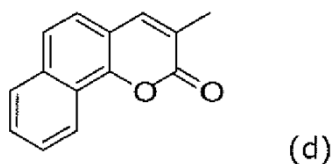
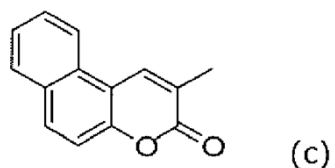
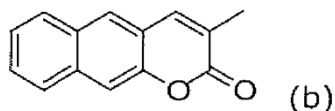
en la que:

R₂, R₃, R₄ y R₅ son, independientemente entre sí, hidrógeno; o -S-R₇, siendo R₇ hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, alqueno C₃-C₁₂, fenilo, arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo C₅-C₆, alquilo C₁-C₁₂ que es sustituido con SH, -N(alquilo C₁-C₆)₂, piperidino, morfolino, piperazino, -OH, -O(alquilo C₁-C₁₂), -COOH; o alcoxi C₁-C₁₂; y al menos uno de R₂, R₃, R₄ y R₅ es diferente de H;

5

R₆ es hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono;

o Cou es un grupo nafto-cumarina sustituido o no sustituido de fórmula:

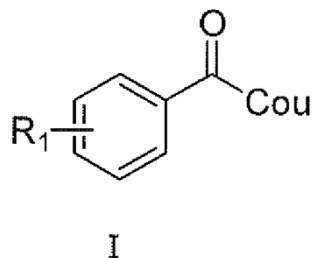


con la condición de que al menos uno de R₂, R₃, R₄ y R₅ sea diferente de H y de que, cuando Cou es (a) y al menos uno de R₂, R₃, R₄ y R₅ es alcoxi C₁-C₁₂ o cuando Cou es (b), (c) o (d), R₁ es un grupo alquilo C₁-C₁₂ sustituido o no sustituido;

10

II) fotopolimerizar la composición fotopolimerizable así obtenida con una fuente de luz LED que emite a longitudes de onda comprendidas entre 365 nm y 420 nm.

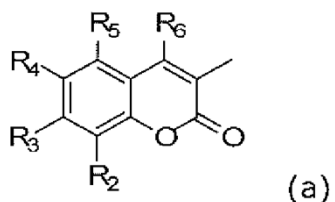
Son un objeto adicional de la presente invención 3-cetocumarinas de fórmula I:



en la que:

15 R₁ es un grupo alquilo C₂-C₁₂ sustituido o no sustituido;

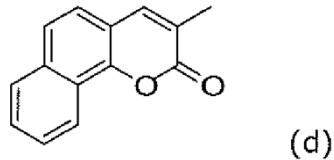
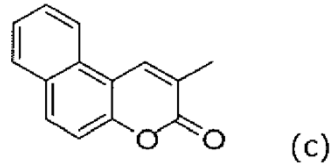
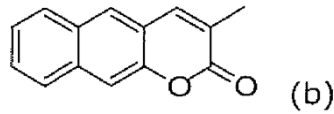
Cou es un grupo cumarina de fórmula:



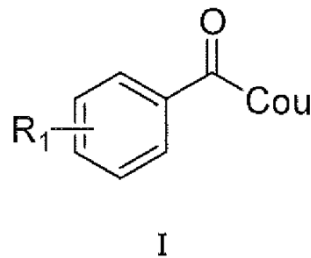
en la que al menos uno de R₂, R₃, R₄ y R₅ es un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y R₆ es hidrógeno, un grupo hidroxilo o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono;

20

o Cou es una nafto-cumarina sustituida o no sustituida de fórmula:



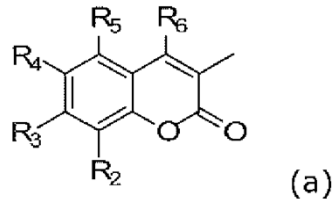
Son otro objeto de la presente invención 3-cetocumarinas de fórmula I:



en la que:

R₁ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₁₂ sustituido o no sustituido;

5 Cou es un grupo cumarina de fórmula:



en la que al menos uno de R₂, R₃, R₄ y R₅ es -S-R₇, en la que R₇ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, alquenilo C₃-C₁₂, fenilo, arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo C₅-C₆, alquilo C₁-C₁₂ que es sustituido con SH, -N(alquilo C₁-C₆)₂, piperidino, morfolino, piperazino, -OH, -O(alquilo C₁-C₁₂), -COOH, y R₆ es hidrógeno, un grupo hidroxilo o un grupo alquilo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono.

10 Descripción detallada de la invención

En el presente texto, las expresiones “alquilo” o “grupo alquilo” significan, cuando no se indique algo distinto, una cadena alquílica lineal o ramificada que contiene de 1 a 12 átomos de carbono e incluye todas las variantes posibles para cada número de átomos de carbono en el grupo alquilo; es decir, para tres átomos de carbono: n-propilo e isopropilo; para cuatro átomos de carbono: n-butilo, isobutilo y terc-butilo; para cinco átomos de carbono: n-pentilo, 1,1-dimetil-propilo, 2,2-dimetilpropilo y 2-metil-butilo.

15 Las expresiones “cicloalquilo” o “grupo cicloalquilo” significan, cuando no se indique algo distinto, un anillo alifático que contiene de 4 a 12 átomos de carbono que puede ser, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, ciclododecilo.

20 Las expresiones “arilo” o “grupo arilo” significan, por ejemplo, un grupo fenilo sustituido o no sustituido, un grupo naftilo sustituido o no sustituido, un grupo antraceno, un grupo indenilo, un grupo fluorenilo y otros.

Las expresiones "heteroarilo" o "grupo heteroarilo" significan, por ejemplo, furano, tiofeno, pirrol, oxazol, isooxazol, tiazol, isotiazol, imidazol, pirazol, pirano, piridina, pirrolidina, piperidina, indol, quinolina, isoquinolina, xanteno, carbazol, acridina, indelina, julolidina y otros.

5 "Alquenilo" o "grupo alquenilo" significan un grupo insaturado que contiene de 3 a 12 átomos de carbono que pueden ser, por ejemplo, alilo, metalilo o undecenilo.

El término "sustituido" significa que un grupo porta un sustituyente que puede ser un átomo halógeno, un grupo alquilo, cicloalquilo, alcoxi, alquilamino, dialquilamino, alquiltio o ariltio, grupos heterocíclicos, más específicamente, metilo, etilo, isopropilo, terc-butilo, fenilo, trifluorometilo, ciano, acetilo, etoxicarbonilo, carboxilo, carboxilato, amino, metilamino, dimetilamino, etilamino, dietilamino, isopropilamino, diisopropilamino, ciclohexilamino, dicitlohexilamino, acetilamino, piperidino, pirrolidilo, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, pentiloxi, fenoxi, hidroxilo, acetoxi, -PO₃H, metiltio, etiltio, i-propiltio, n-propiltio, feniltio, mercapto, acetiltio, tiociano, metilsulfonilo, metilsulfonilo, dimetilsulfonilo, grupos sulfonato, átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo, átomo de yodo, grupos trimetilsililo, trietilsililo, trimetilestannilo, furilo, tienilo, piridilo, piperidino, morfolino, pirrolidilo, etcétera.

15 Entre los sustituyentes mencionados en el párrafo anterior, se contienen preferentemente grupos donadores de electrones, tales como grupos alcoxi, por ejemplo grupos metoxi, etoxi, isopropoxi, terc-butoxi o fenoxi; grupos metilo, etilo, isopropilo, hidroxilo, acetoxi, benzoihoxi, o un grupo tioalquilo, tal como metiltio, etiltio, n-propiltio, i-propiltio, butiltio, pentiltio, o un grupo ariltio, tal como feniltio.

R₁ en la fórmula I es preferentemente un grupo alquilo C₂-C₁₂ sustituido o no sustituido, más preferentemente un grupo alquilo C₂-C₆ que tenga de 2 a 6 átomos de carbono.

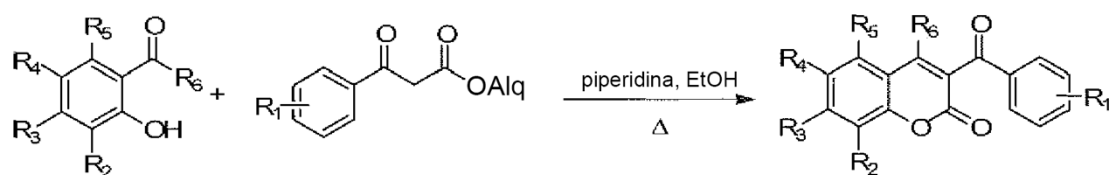
20 Para la realización de la presente invención se prefieren 3-cetocumarinas de fórmula I, en la que Cou es un grupo cumarina de fórmula (a) en la que al menos uno de R₂ R₃, R₄ y R₅ es un grupo alcoxi C₁-C₆, en particular un grupo alcoxi C₁-C₃, o es -S-R₇, siendo R₇ un grupo alquilo que tiene de 1 a 6, en particular de 1 a 3, átomos de carbono.

Preferentemente, R₆ es hidrógeno.

25 En otra realización preferente de la presente invención, Cou es un grupo nafto-cumarina no sustituido de fórmula (b), (c) o (d).

En otra realización preferente, en la 3-cetocumarina de fórmula I, Cou es un grupo cumarina de fórmula (a) en la que R₆ es hidrógeno, al menos dos de R₂ R₃, R₄ y R₅ son un grupo alcoxi C₁-C₆ y R₁ es un grupo alquilo C₁-C₁₂ sustituido o no sustituido.

30 Los compuestos representados por la fórmula I pueden prepararse según procedimientos convencionales conocidos para el experto en la técnica. Por ejemplo, pueden ser sintetizados mediante una condensación de Knoevenagel de 2-hidroxi-1-arilaldehído(-arilcetona) con el correspondiente benzoilacetato de alquilo, según se esquematiza a continuación:



teniendo R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ el mismo significado que se ha documentado anteriormente.

35 Las composiciones fotopolimerizables de la invención también pueden incluir convenientemente un co iniciador, que es una molécula que actúa como donador de hidrógeno que aumenta la velocidad de polimerización. Los co iniciadores son conocidos en la técnica y normalmente son alcoholes, tioles, aminas o éteres que tienen un hidrógeno disponible, ligado a un carbono adyacente al heteroátomo. Tales co iniciadores están generalmente presentes en una cantidad comprendida entre el 0,2 y el 15% en peso, preferentemente del 0,2 al 8% en peso. Co iniciadores adecuados incluyen, sin limitación, aminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas, arilalifáticas, heterocíclicas, oligoméricas o poliméricas. Pueden ser aminas primarias, secundarias o terciarias, por ejemplo butil amina, dibutil amina, tributil amina, ciclohexil amina, bencildimetil amina, di-ciclohexil amina, N-fenil glicina, trietil amina, fenil-dietanol amina, trietanolamina, piperidina, piperazina, morfolina, piridina, quinolina, ésteres del ácido dimetilamino benzoico, cetona de Michler (4,4'-bis-dimetil aminobenzofenona) y los correspondientes derivados.

45 Como co iniciador amínico, puede usarse un compuesto de acrilato modificado por amina, incluyendo ejemplos de tal acrilato modificado por amina acrilatos modificados por reacción con una amina primaria o secundaria que se describen en los documentos US 3.844.916, EP 280222, US 5.482.649 o US 5.734.002. Co iniciadores preferidos son Esacure A198 (bis-N,N-[4-dimetilaminobenzoil] oxietilen-1-il]-metilamina) y Esacure EDB (etil-4-dimetilamino benzoato), comercializados ambos por Lamberti S.p.A., IT, 2-etilhexil-4-dimetilaminobenzoato y N-fenil glicina. Las

composiciones fotopolimerizables de la invención también pueden incluir convenientemente otros fotoiniciadores comúnmente usados en el campo. Ejemplos de fotoiniciadores que pueden ser usados en combinación con las 3-cetocumarinas de fórmula I incluyen óxidos de acilfosfina, tanto óxidos de monoacilfosfina como óxidos de bisacilfosfina, cumarinas u otras cetocumarinas, compuestos aromáticos de sales de onio, peróxidos orgánicos, tioxantonas, hexaaryl bisimidazoles, ésteres de cetoxima, compuestos de borato, compuestos de acinio, compuestos de metaloceno, benzofenonas, α -dicetonas, cetosulfonas, α -aminocetonas, benzoína y éteres de benzoína, bencil cetales, α -hidroxicetonas y mezclas de los mismos. Ejemplos de derivados de tioxantona son tioxantona, dietiltioxantona, 2-isopropiltioxantona, 2-clorotioxantona, 2,4-dietiltioxantona o los descritos en la solicitud de patente PCT/EP2011/069514, tales como n-dodecil-7-metil-tioxantona-3-carboxilato y N,N-diisobutil-7-metil-tioxantona-3-carbamida. Ejemplos de α -hidroxicetonas y α -aminocetonas son 1-hidroxi ciclohexilfenil cetona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona, 1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona, 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]fenil}-2-metil-propan-1-ona, 2-metil-1-(4-metiltiofenil)-2-morfolinopropan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butanona-1, y (2-(dimetilamino)-2-[(4-metilfenil)metil]-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona). Ejemplos de fotoiniciadores a base de oximas son 1,2-octanodiona, 1-[4-(feniltio)fenil]-, 2-(O-benzoiloxima) y etanona, 1-[9-etil-6-(2-metilbenzoil)-9H-carbazol-3-il], 1-(O-acetiloxima).

Ejemplos de los fotoiniciadores a base de acilfosfina incluyen, sin limitación, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil fosfina y óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentil fosfina.

Ejemplos de derivados de cumarina pueden incluir 4-metil-7-dimetilamino cumarina, 4-metil-7-etilamino cumarina, 4-metilpiperidino[3,2-g]cumarina, 4-metil-7-ciclohexil amino cumarina, 4-trifluorometil-7-dietilamino cumarina, 3-fenil-4-metil-7-dietilamino cumarina, 3-(2'-N-metil benzimidazoil)-7-dietilamino cumarina, 4-trifluorometil-6-metil-7-etilamino cumarina y 3-fenil-7-amino cumarina.

Otros ejemplos específicos de fotoiniciadores incluyen acetofenona, bencil cetal de acetofenona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, xantona, fluorenona, antraquinona, 3-metilacetofenona, 4-clorobenzofenona, 4,4'-dimetoxibenzofenona, 4,4'-diaminobenzo fenona, cetona de Michler, éter propílico de benzoína, éter etílico de benzoína y bencil cetal dimetílico.

Fotoiniciadores preferentes adicionales son óxidos de acilfosfina, α -hidroxicetonas, α -aminocetonas, cetosulfonas, alfa-dicetonas y fotoiniciadores bifuncionales, por ejemplo Esacure 1001 y Esacure ONE (comercializados ambos por Lamberti S.p.A., IT).

Los fotoiniciadores adicionales o una mezcla de diferentes fotoiniciadores pueden ser añadidos a las composiciones fotopolimerizables de la invención en una cantidad comprendida entre el 0,5 y el 15% en peso, preferentemente entre el 1 y el 8% en peso.

En una realización particularmente preferente de la invención, las 3-cetocumarinas de fórmula I son usadas como sensibilizadores de fotoiniciadores sensibilizables en composiciones fotopolimerizables.

En este caso, la composición fotopolimerizable comprende del 70 al 98,9% en peso de al menos un compuesto fotopolimerizable, del 0,1 al 10% en peso de al menos una 3-cetocumarina de fórmula I, como sensibilizador y de un 1 a un 15% en peso de al menos un fotoiniciador sensibilizable, por ejemplo una cetosulfona o una α -aminocetona y, opcionalmente, del 0,2 al 8% en peso de un coiniador.

Los fotoiniciadores sensibilizables preferentes son 1-[4-[(4-benzoil-fenil)-tio]-fenil]-2-metil-2-[(4-metil-fenil)-sulfonil]-propan-1-ona (Esacure 1001, de Lamberti S.p.A.), 2-metil-1-(4-metiltiofenil)-2-morfolinopropan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butanona-1 y (2-(dimetilamino)-2-[(4-metilfenil) metil]-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona).

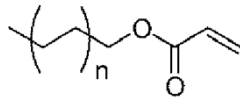
Con compuesto etilénicamente insaturado se quiere decir un monómero, un oligómero, un prepolímero que tenga al menos un doble enlace insaturado, o una mezcla de los mismos, capaces de sufrir una polimerización por radicales. También pueden usarse combinaciones de monómeros, oligómeros y prepolímeros con diferentes grados de insaturación.

Los monómeros adecuados para la implementación de la presente invención son los comúnmente usados en la especialidad y pueden ser elegidos, por ejemplo, entre éteres vinílicos, N-vinil pirrolidona, N-vinil caprolactama, éteres alílicos mono y polifuncionales, tales como éter dialílico de trimetilol propano, estirenos y alfa-metil estirenos, ésteres de ácido (met)acrílico con alcohol alifático, glicoles, compuestos polihidroxilados tales como pentaeritritol o trimetilol, propano, ésteres de alcohol vinílico con ácido acrílico o alifático, derivados de ácidos fumárico y maleico.

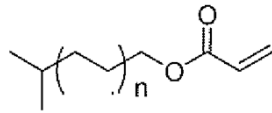
Oligómeros o prepolímeros adecuados para la presente invención comprenden, por ejemplo, poliésteres, poliacrilatos, poliuretanos, resinas epoxídicas, poliéteres con funcionalidades acrílica, maleica o fumárica.

Se prefieren monómeros, oligómeros y prepolímeros que se usan comúnmente en tinta fotopolimerizable. Estos compuestos son muy conocidos para el experto en la técnica y están descritos, por ejemplo, en los documentos EP 1911814, US 2012/029108, US 2011/0074897, WO 2006/102524 y EP 2388146. Ejemplos específicos incluyen

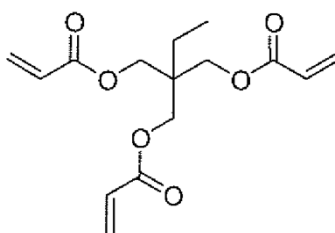
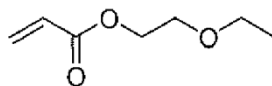
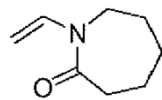
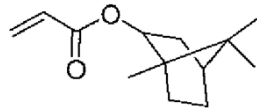
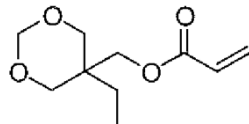
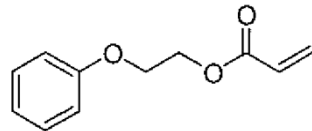
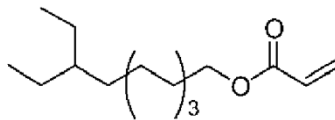
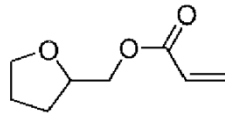
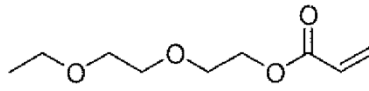
monómeros monofuncionales, difuncionales y polifuncionales tales como los compuestos representados por las fórmulas documentadas a continuación:

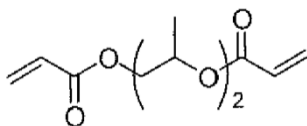


$n = 3, 4 \text{ o } 5$



$n = 2 \text{ o } 3$





Además de los compuestos anteriormente mencionados, pueden añadirse otros componentes normalmente usados en la especialidad y conocidos para los expertos en la técnica a las composiciones fotopolimerizables de la invención. Por ejemplo, estabilizantes térmicos, estabilizantes de la fotooxidación, antioxidantes, materiales de carga, dispersantes, sustancias colorantes y/u opacificantes y otros aditivos de uso general. Otros componentes de las composiciones fotopolimerizables de la invención pueden ser polímeros no fotopolimerizables presentes como sustancias químicamente inertes, por ejemplo nitrocelulosa, ésteres poliacrílicos y poliolefinas.

El procedimiento reivindicado en la presente invención es útil en el revestimiento de superficies metálicas, de madera, papel y plástico.

Las 3-cetocumarinas de fórmula I funcionan tanto en composiciones fotopolimerizables transparentes como en composiciones no transparentes o coloreadas y, en particular, son útiles para la preparación de tintas fotopolimerizables con una fuente de luz LED. Estos fotoiniciadores son particularmente adecuados para la preparación de tintas fotopolimerizables para la impresión por chorro de tinta.

Por esta razón, la composición fotopolimerizable de la invención puede comprender, además, del 0,01 al 30% en peso de colorantes.

Los colorantes que pueden ser usados en las tintas de la invención fotopolimerizables por LED son tinciones, pigmentos o una combinación de los mismos. pueden usarse pigmentos orgánicos y/o inorgánicos. Los colorantes son preferentemente pigmentos o tinciones poliméricas, siendo lo más preferible que sean pigmentos. Los pigmentos pueden ser negros, blancos, turquesa, magenta, amarillos, rojos, anaranjados, violetas, azules, verdes, marrones y mezclas de los mismos.

Pigmentos orgánicos ejemplares incluyen pigmentos azoicos insolubles, pigmentos azoicos condensados, laca azoica y pigmentos azoicos de quelatos; pigmentos policíclicos, tales como pigmentos de ftalocianina, pigmentos de perileno y perinona, pigmentos de antraquinona, pigmentos de quinacridona, pigmentos de dioxano, pigmentos de tioíndigo, pigmentos de isoindolinona y pigmentos de quinoftalona; quelatos de tinción, tales como los quelatos de tinción básicos y los quelatos de tinción ácidos; lacas de tinción, tales como lacas de tinción básicas y lacas de tinción ácidas; y nitropigmentos, pigmentos nitrosos, negro de anilina y pigmentos fluorescentes.

Para las tintas blancas fotopolimerizables por LED, los colorantes blancos están presentes preferentemente en una cantidad del 3% al 30% en peso de la composición de tinta, y más preferentemente del 5% al 25%. Habitualmente, los otros colorantes están presentes en las tintas de la invención fotopolimerizables por LED en el intervalo del 0,01 al 10% en peso, preferentemente en el intervalo del 0,1 al 5% en peso. Se prefieren particularmente los colorantes para la impresión por chorro de tinta.

Además de los componentes principales, las tintas fotopolimerizables por LED pueden contener también otros ingredientes específicos tales como coiniadores y otros fotoiniciadores, tales como los descritos en los párrafos precedentes y, en la misma cantidad, dispersantes, tensioactivos y otros aditivos que son muy conocidos para el experto en la técnica. La elección de estos componentes no está limitada en particular.

Los dispersantes se añaden a las tintas para mejorar la dispersabilidad del pigmento. Para la implementación de la presente invención, puede usarse un dispersante que se use generalmente para preparar un líquido disperso en pigmento, tal como un dispersante polimérico. Ejemplos de tales dispersantes poliméricos incluyen polioxialquileño, poliaminas de polialquileño, polímeros y copolímeros de vinilo, polímeros y copolímeros acrílicos, poliésteres, poliamidas, poliimidas, poliuretanos, amino polímeros, polímeros con contenido de silicio, polímeros con contenido de azufre, polímeros con contenido de flúor y resinas epoxídicas.

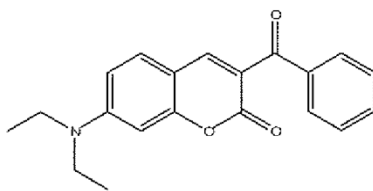
En los párrafos siguientes se documentan ejemplos de preparación de 3-cetocumarinas de fórmula I y composiciones fotopolimerizables según la invención, solo con fin ilustrativo y no limitativo.

Ejemplos

Ejemplo 1 (comparativo)

Preparación de 3-benzoil-7-(N,N-dietilamino)cumarina

ES 2 617 621 T3



Se añadieron 0,49 g (2,58 mmoles) de benzoilacetato etílico y 0,3 g (3,52 mmoles) de piperidina con agitación a una solución de 0,5 g (2,58 mmoles) de 4-(N,N-dietilamino)-2-hidroxi-benzaldehído en 10 ml de etanol. Tras 2 horas a reflujo, se enfrió la masa de reacción.

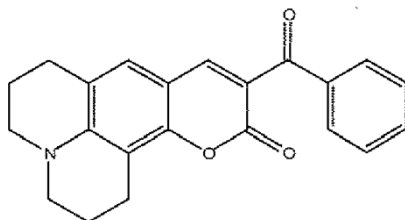
5 Tras cristalización a temperatura ambiente, el producto de reacción fue filtrado y secado, obteniéndose 0,6 g (1,86 mmoles, rendimiento 72%) de cristales amarillos.

p.f. 147-150°C

10 $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ ppm): 1,24(t,6H), 3,45(q,4H), 6,50(d,1H), 6,62 (dd,1H), 7,35(d,1H),7,45(m,2H), 7,55(m,1H),7,81(d,2H), 8,09 (s,1H).

Ejemplo 2 (comparativo)

Preparación de 2,3,5,6-1H,4H-tetrahidroquinolizino [9,9a,1-gh]cumarina, 9-benzoil



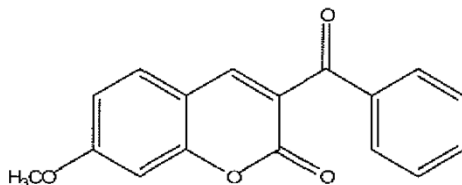
15 Se añadieron 0,21 g (1,10 mmoles) de benzoilacetato etílico y 0,21 g (1,10 mmoles) de piperidina con agitación a una solución de 0,3 g (1,10 mmoles) de 2,3,6,7-tetrahidro-8-hidroxi-1H,5H-benzo[ij]quinolizina-9-carboxaldehído en 10 ml de etanol. Tras dos horas a reflujo, la masa de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se eliminó el disolvente por destilación al vacío. El producto de reacción fue purificado mediante cromatografía en columna rápida sobre gel de sílice (cloruro de metileno), obteniéndose 0,3 g (0,68 mmoles, rendimiento 78%) de cristales anaranjados-rojos.

20 p.f. 194-196°C

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ ppm): 2,00(m,4H), 2,28(t,2H), 2,94(t,2H), 3,35 (m,4H), 6,95(s,1H), 7,45(t,2H), 7,55(m,1H),7,81(d,2H), 8,03 (s,1H).

Ejemplo 3 (comparativo)

25 Preparación de 3-benzoil-7-metoxicumarina

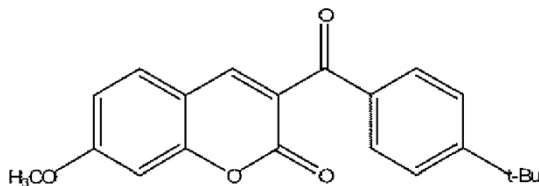


30 Se añadieron 0,37 g (1,90 mmoles) de benzoilacetato etílico y 0,16 g (1,90 mmoles) de piperidina con agitación a una solución de 0,3 g (1,90 mmoles) de 4-metoxi-2-hidroxi-benzaldehído en 7 ml de etanol. Tras dos horas a reflujo la masa de reacción se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente fue eliminado mediante destilación al vacío. El producto de reacción fue purificado mediante cromatografía en columna rápida sobre gel de sílice (cloruro de metileno:acetato de etilo 95:5), obteniendo 0,42 g (1,49 mmoles, rendimiento 78%) de cristales amarillos claros.

p.f. 150-153°C; $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ ppm): 3,91(s,3H), 6,90(m,2H), 7,42-7,51(m,3H), 7,60(m,1H), 7,86(d,2H), 8,10 (s,1H).

Ejemplo 4

Preparación de 7-metoxi-3-(4-tercbutil-benzoil)cumarina



Preparación de metil 3-(4-t-butilfenil)-3-oxo-propanoato

Se añadieron gota a gota 15,6 g (0,129 mmoles) de NaOH al 33% a una solución de 15 g (0,129 mmoles) de acetoacetato de metilo en una solución de THF/agua al 50% a 0°C con agitación.

- 5 Después de 90 min, se añadieron 25,5 g (0,130 mmoles) de cloruro de 4-t-butil-benzoilo y se calentó la mezcla hasta 60°C con agitación durante 60 min. Tras enfriar hasta la temperatura ambiente, la masa de reacción fue diluida con 200 ml de agua y 200 ml de cloruro de metileno. La fase orgánica fue separada y anhidrada con sulfato de sodio. El disolvente fue eliminado mediante destilación al vacío, obteniendo el metil 3-(4-t-butilfenil)-3-oxo-propanoato en bruto como un aceite amarillo.

10 Preparación de 7-metoxi-3-(4-tercbutilbenzoil)cumarina

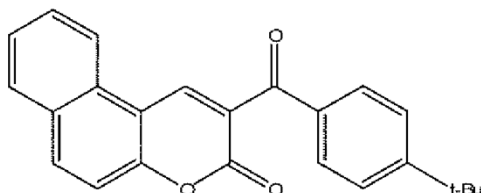
Se añadieron 0,76 g (3,28 mmoles) del metil 3-(4-t-butilfenil)-3-oxo-propanoato a una solución de 0,5 g (3,28 mmoles) de 4-metoxi-2-hidroxi-benzaldehído y 0,28 g (3,28 mmoles) de piperidina en 10 ml de etanol. La solución fue agitada a reflujo durante 2 horas. Tras enfriar hasta la temperatura ambiente, el disolvente fue eliminado mediante destilación al vacío. El producto de reacción fue purificado mediante cromatografía en columna rápida sobre gel de sílice (cloruro de metileno:acetato de etilo 95:5), obteniendo 0,50 g (1,48 mmoles, rendimiento 50%) de cristales amarillos claros.

p.f. 123-127°C

- 20 $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ ppm): 1,30(s,9H), 3,86(s,3H), 6,75-6,90(m,2H), 7,40-7,50(m,3H), 7,76(d,2H), 8,00(s,1H).

Ejemplo 5

Preparación de 3-(4-tercbutilbenzoil)benzo[f]cumarina



Preparación de 2-hidroxi-naftaleno 1-carbaldehído

- 25 Se añadieron 66 g de una solución acuosa de NaOH al 33% (520 mmoles) a una solución de 15 g (104 mmoles) de 2-hidroxinaftaleno en 200 ml de metanol. Tras 30 min con agitación, se añadieron lentamente 20 g (165 mmoles) de triclorometano manteniendo la temperatura a 60°C. Tras 2 horas, la mezcla de reacción fue enfriada hasta la temperatura ambiente y el disolvente fue eliminado mediante destilación al vacío. El producto de reacción fue disuelto en 200 ml de cloruro de metileno y lavado con 100 ml de ácido clorhídrico al 5%. Se separó la fase orgánica y, tras la evaporación del disolvente al vacío, el 2-hidroxi-naftaleno 1-carbaldehído fue purificado mediante cromatografía en columna rápida sobre gel de sílice (tolueno), obteniendo 8,7 g (rendimiento 48%) de cristales blancos.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ ppm): 7,25 (d,1H), 7,45(t,1H), 7,63(t,1H), 7,80(d,1H), 8,00(d,1H), 8,38(d,1H), 10,84(s,1H).

Preparación de 3-(4-tercbutilbenzoil)benzo[f]cumarina

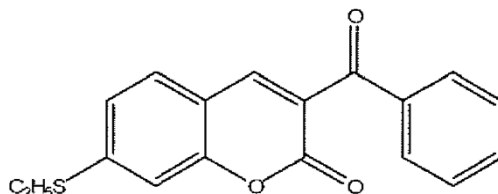
- 35 Se añadieron 1,6 g (6,83 mmoles) de metil 3-(4-t-butilfenil)-3-oxo-propanoato en bruto, preparado como se ha documentado en el Ejemplo 4, y 0,4 g (4,64 mmoles) de piperidina con agitación a una solución de 0,8 g (4,64 mmoles) de 2-hidroxinaftaleno 1-carbaldehído en 10 ml de etanol. Tras dos horas a reflujo, la mezcla de reacción fue enfriada. El producto de reacción, cristalizado a temperatura ambiente, fue recuperado por filtrado. Se obtuvieron 0,76 g (rendimiento 47%) de producto.

40 p.f. 161-163°C

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ ppm): 1,35 (s,9H), 7,48-7,56(m,3H), 7,58-7,65(t,1H), 7,68-7,75(t,1H), 7,85-7,90(m,2H), 7,92-7,70(d,1H), 8,08-8,12(d,1H), 8,23-8,28(d,1H), 8,87(s,1H).

Ejemplo 6

5 Preparación de 7-etiltio-3-benzoilcumarina



Preparación de 4-etiltio-2-hidroxi-benzaldehído

Se añadieron 3 g (19 mmoles) de 3-etiltio-fenol con agitación en atmósfera de nitrógeno a una solución de 1,76 g (58,2 mmoles) de paraformaldehído anhidro, 5,31 (52,5 mmoles) de trietilamina anhidra y 5 g (52,5 mmoles) de MgCl_2 anhidro en 100 ml de THF anhidro. Tras 40 min a 60°C , la mezcla de reacción fue enfriada hasta temperatura ambiente, diluida con 100 ml de agua y acidificar hasta el pH 1 con ácido clorhídrico. Tras extracción con acetato de etilo y evaporación del disolvente al vacío, el producto en bruto fue purificado mediante cromatografía en columna rápida sobre gel de sílice (cloruro de metileno), obteniendo 2,0 g (rendimiento 57%) de 4-etiltio-2-hidroxi-benzaldehído como un aceite amarillo.

15 $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ ppm): 1,40(t,3H), 3,05(q,2H), 6,58(s,1H), 6,59(d,1H), 7,40(d,1H), 9,80(s,1H).

Preparación de 7-etiltio-3-benzoilcumarina

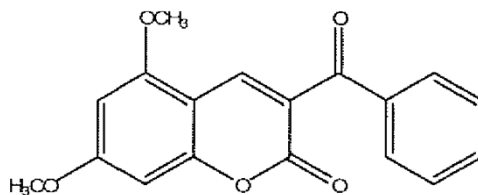
Se añadieron 0,83 g (4,33 mmoles) de benzoilacetato etílico y 0,37 g (4,33 mmoles) de piperidina a una solución de 0,79 g (4,33 mmoles) de 4-etiltio-2-hidroxi-benzaldehído en 10 ml de etanol. La mezcla fue agitada durante dos horas a reflujo, luego enfriada. Tras cristalización a temperatura ambiente, el producto de reacción fue recogido por filtrado, obteniéndose 0,90 g de cristales amarillos claros (rendimiento 67%).

p.f. $122-124^\circ\text{C}$

25 $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ ppm): 1,45(t,3H), 3,08(q,2H), 7,18(d,2H), 7,42-7,55 (m,3H), 7,60-7,55(m,1H), 7,88(d,1H), 8,08(s,1H).

Ejemplo 7 (comparativo)

Preparación de 3-benzoil-5,7-dimetoxicumarina



Preparación de 4,6-dimetoxi-2-hidroxi-benzaldehído

30 Se añadieron 3 g (19,5 mmoles) de 3,5-dimetoxi-fenol con agitación en atmósfera de nitrógeno a una solución de 1,76 g (58,2 mmoles) de paraformaldehído anhidro, 5,31 g (52,5 mmoles) de trietilamina anhidra y 5 g (52,5 mmoles) de MgCl_2 anhidro en 100 ml de THF anhidro. Tras 40 min a 60°C , la mezcla de reacción fue enfriada hasta la temperatura ambiente, diluida con 100 ml de agua y acidificada hasta el pH 1 con ácido clorhídrico. Tras extracción con acetato de etilo y evaporación del disolvente al vacío, el producto en bruto fue purificado mediante cromatografía en columna rápida sobre gel de sílice (cloruro de metileno), obteniendo 0,6 g (rendimiento 17%) de 4,6-dimetoxi-2-hidroxi-benzaldehído como un sólido blanco.

35

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ ppm): 3,84(s,3H), 3,85(s,3H), 5,91(s,1H), 6,02(s,1H), 10,10(s,1H).

Preparación de 3-benzoil-5,7-dimetoxicumarina

40 Se añadieron 0,63 g (3,29 mmoles) de benzoilacetato etílico y 0,28 g (3,29 mmoles) de piperidina a una solución de 0,60 g (3,29 mmoles) de 4,6-dimetoxi-2-hidroxi-benzaldehído en 10 ml de etanol. La mezcla fue agitada durante dos

horas a reflujo, luego enfiada. Tras cristalización a temperatura ambiente, el producto de reacción fue recuperado por filtrado, obteniendo 0,80 g de cristales blancos (rendimiento 78%).

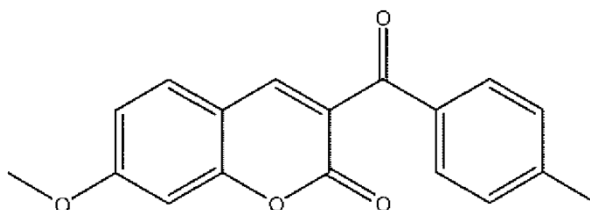
p.f. 175-178°C

5

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ ppm): 3,92(s,6H), 6,30(s,1H), 6,47(s,1H), 7,45(t,2H), 7,87(d,2H), 8,44(s,1H).

Ejemplo 8 (comparativo)

Preparación de 7-metoxi-3-(4-metil-benzoil)cumarina

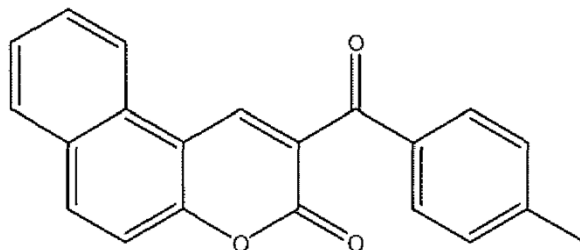


10 Se añadieron 0,4 g (2,60 mmol) de 4-metoxi-2-hidroxi-benzaldehído a una solución de 0,5 g (2,60 mmol) de éster metílico del ácido 3-oxo-3-p-tolil-propiónico (adquirido en Aldrich) y 0,22 g (2,60 mmol) de piperidina en 5 ml de etanol. Tras 2 horas a reflujo, se enfió la mezcla de reacción. El producto de reacción, cristalizado a temperatura ambiente, fue recuperado por filtrado. Se obtuvieron 0,36 g (rendimiento 50%) de producto como un sólido blanco.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ ppm): 2,42 (s, 3H), 3,92 (s, 3H), 6,9 (m, 2H), 7,28 (d, 2H), 7,47 (d, 1H), 7,78 (d, 2H), 8,05 (s, 1H).

15 Ejemplo 9 (comparativo)

Preparación de 3-(4-metilbenzoil)benzo[f]cumarina

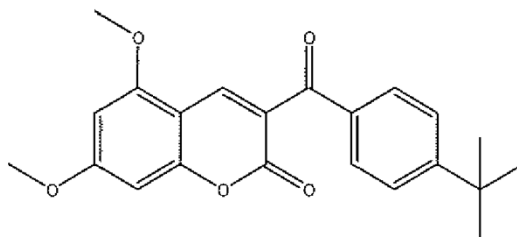


20 Se añadieron 0,4 g (2,60 mmol) de 2-hidroxi-naftaleno 1-carbaldehído, preparado según se ha documentado en el Ejemplo 5, a una solución de 0,5 g (2,60 mmol) de éster metílico del ácido 3-oxo-3-p-tolil-propiónico (adquirido en Aldrich) y 0,22 g (2,60 mmol) de piperidina en 5 ml de etanol. Tras 2 horas a reflujo, la mezcla de reacción fue enfiada. El producto de reacción, cristalizado a temperatura ambiente, fue recuperado por filtrado. Se obtuvieron 0,31 g (rendimiento 40%) del producto como un sólido amarillo.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ ppm): 2,44 (s, 3H), 7,30 (d, 2H), 7,52 (d, 1H), 7,60 (t, 1H), 7,71 (t, 1H), 7,82 (d, 2H), 7,94 (d, 1H), 8,10 (d, 1H), 8,25 (d, 1H), 8,88 (s, 1H).

25 Ejemplo 10

Preparación de 3-(4-tercbutilbenzoil)-5,7-dimetoxicumarina



Se añadieron 0,6 g (3,21 mmol) de 4,6-dimetoxi-2-hidroxi-benzaldehído, preparado según se ha documentado en el Ejemplo 7, a una solución de 0,81 g (3,21 mmol) de metil 3-(4-t-butilfenil)-3-oxo-propanoato, preparado según se ha documentado en el Ejemplo 4, y 0,30 g (3,21 mmol) de piperidina en 5 ml de etanol. Tras 2 horas a reflujo, la mezcla

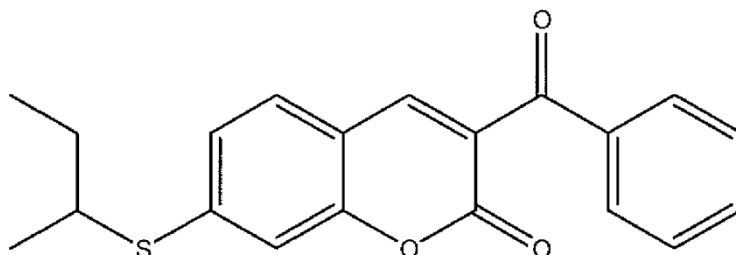
de reacción fue enfriada. El producto de reacción, cristalizado a temperatura ambiente, fue recuperado por filtrado. Se obtuvieron 0,55 g (rendimiento 50%) del producto como un sólido blanco.

m.p,166-168°C

5 $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ ppm): 1,34 (s, 9H), 3,90 (s, 6H), 6,3 (d, 1H), 6,45 (d, 1H), 7,47 (d, 2H), 7,80 (d, 2H), 8,40 (s, 1H).

Ejemplo 11

Preparación de 7-(sec-butiltio)-3-benzoilcumarina



Preparación de 4-(sec-butiltio)-2-hidroxi-benzaldehído

10 Se añadieron 7,1 g (39 mmoles) de 3-(sec-butiltio)-fenol con agitación en atmósfera de nitrógeno a una solución de 7,89 g (236 mmoles) de paraformaldehído anhidro, 14,77 (146 mmoles) de trietilamina anhidra y 5,6 g (58,5 mmoles) de MgCl_2 anhidro en 150 ml de THF anhidro. Tras 2 horas a 60°C, la mezcla de reacción fue enfriada hasta la temperatura ambiente, diluida con 100 ml de agua y acidificada hasta el pH 1 con ácido clorhídrico.

El producto fue extraído con acetato de etilo y anhidrado con sulfato de sodio.

15 El disolvente fue eliminado mediante destilación al vacío, obteniéndose el 4-(sec-butiltio)-2-hidroxi-benzaldehído en bruto como un aceite amarillo.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ ppm): 1,03(t,3H), 1,38(d,3H), 1,56-1,82(m,2H), 3,36(q,1H), 6,80-6,90(m,2H), 7,47(d,1H), 9,75(s,1H).

20 Preparación de 7-(sec-butiltio)-3-benzoil cumarina

Se añadieron 2,74 g (14,2 mmoles) de benzoilacetato etílico y 1,2 g (14,2 mmoles) de piperidina a una solución de 3 g (14,2 mmoles) de 4-(sec-butiltio)-2-hidroxi-benzaldehído en 20 ml de etanol. La mezcla fue agitada durante dos horas a reflujo, después enfriada.

25 El producto fue recuperado mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (tolueno:acetato de etilo 9:1), obteniéndose 1,92 g (5,68 mmoles, rendimiento 40%) de cristales amarillos.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ ppm): 1,05(t,3H), 1,40(d,3H), 1,58-1,84(m,2H), 3,40 (q,1H), 7,15-7,26(m,2H), 7,40-7,50 (m,3H), 7,60(t,1H), 7,85(d,2H), 8,05(s,1H)

Evaluación de los fotoiniciadores de 3-cetocumarina

30 *Formulaciones transparentes*

Las 3-cetocumarinas de la invención fueron comparadas con dos 3-cetocumarinas de la técnica anterior y dos fotoiniciadores comúnmente usados en la técnica: tioxantona isopropílica (ITX) y óxido de trifenilfosfina (TPO).

35 Las composiciones fotopolimerizables para el ensayo fueron preparadas disolviendo los fotoiniciadores y el coiniador, Esacure EDB (comercializado por Lamberti S.p.A), a una concentración del 3% en peso cada uno en una mezcla 99,5:0,5 en peso de Ebecryl 605 y Ebecryl 350 (Cytac Industries Inc.),

40 Las composiciones fotopolimerizables, puestas en el receptáculo de muestras de un aparato FT-IR (FT-IR 430-Jasco), fueron expuestas a una fuente LED (400 o 385 nm) situada a una distancia de 65 mm desde la muestra y con un ángulo de 30°. Se adquirieron espectros IR a intervalos temporales constantes durante la fotopolimerización y se determinó la reducción en el tiempo del área de los picos en 1408 y 810 cm^{-1} asignada al doble enlace acrílico usando el soporte lógico IR.

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

Los resultados a 385 y 400 nm, expresados como % de polimerización con respecto al tiempo, están documentados en la Tabla 1.

Tabla 1

Fotoiniciador	385nm tras 1 seg	385nm tras 2 seg	400nm tras 1 seg	400nm tras 2 seg
ITX*	76	77	63	67
TPO*	63	67	48	66
Ejemplo 1*	<5	<5	<5	<5
Ejemplo 2*	<5	<5	<5	<5
Ejemplo 3*	79	80	64	67
Ejemplo 4	79	80	63	66
Ejemplo 5	62	67	48	56
Ejemplo 6	50	55	46	53
Ejemplo 7*	n.d.	n.d.	67	69
* Comparativo n.d. = no determinado				

Tintas turquesa

- 5 Las composiciones fotopolimerizables para el ensayo fueron preparadas disolviéndolos fotoiniciadores y el coiniador Esacure EDB a una concentración del 5,0% en peso cada uno en una tinta turquesa para impresión por chorro de tinta.

10 Las composiciones fotopolimerizables, puestas en el receptáculo de muestras de un aparato FT-IR (FT-IR 430-Jasco), fueron expuestas a una fuente LED (400 o 385 nm) situada a una distancia de 65 mm desde la muestra y con un ángulo de 30°. Se adquirieron espectros IR a intervalos temporales constantes durante la fotopolimerización y se determinó la reducción en el tiempo del área de los picos en 1408 cm⁻¹ y 810 cm⁻¹ asignada al doble enlace acrílico usando el soporte lógico IR. Esto permite cuantificar el grado de polimerización y, por lo tanto, la eficiencia del fotoiniciador.

- 15 Los resultados a 400 y 385 nm, expresados como % de polimerización con respecto al tiempo, están documentados en la Tabla 2.

Tabla 2

Fotoiniciador	385nm tras 1 seg	385nm tras 2 seg	400nm tras 1 seg	400nm tras 2 seg
ITX*	63	80	32	58
TPO*	8	13	<5	10
Ejemplo 1*	<5	<5	<5	<5
Ejemplo 2*	<5	<5	<5	<5
Ejemplo 3*	21	37	<5	<5
Ejemplo 4	44	62	<5	<5
Ejemplo 5	54	80	8	21
Ejemplo 6	65	83	32	57
Ejemplo 7*	24	38	6	12
Ejemplo 8*	33	45	0	0
Ejemplo 9*	8	16	6	11
Ejemplo 10	75	83	27	45
Ejemplo 11	n.d.	n.d.	27	55
* Comparativo				

Se realizaron los mismos ensayos con la fuente LED de 400 nm usando fenilglicina como coiniador en lugar de Esacure EDB a una concentración del 5% en peso.

Los resultados, expresados como % de polimerización con respecto al tiempo, están documentados en la Tabla 3.

20

Tabla 3

Fotoiniciador	400nm tras 1 seg	400nm tras 2 seg
ITX*	38	72
Ejemplo 5	31	55
Ejemplo 6	41	69
* Comparativo		

Los resultados muestran que las 3-cetocumarinas de la invención tienen rendimientos mucho mejores como fotoiniciadores con una fuente de luz LED, tanto en sistemas transparentes como pigmentados, que la 3-cetocumarina de la técnica anterior, y tienen rendimientos comparables con el fotoiniciador del estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

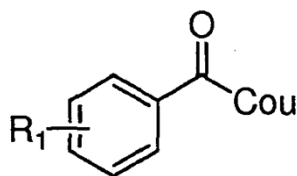
1. Un procedimiento de fotocurado de composiciones fotopolimerizables, procedimiento que comprende:

l) preparar una composición fotopolimerizable que comprende:

a) del 50 al 99,9% en peso de al menos un compuesto etilénicamente insaturado;

5

b) del 0,1 al 35% en peso de al menos una 3-cetocumarina de fórmula I:

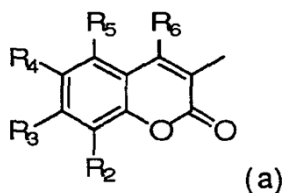


I

en la que:

R₁ es un grupo alquilo C₂-C₁₂ sustituido o no sustituido;

10 Cou es un grupo cumarina de fórmula:



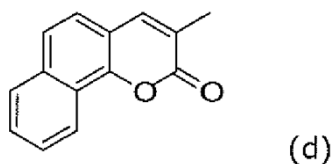
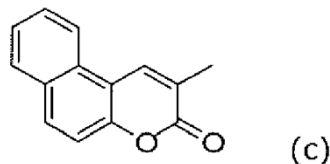
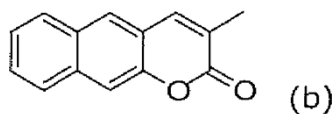
en la que:

R₂, R₃, R₄ y R₅ son, independientemente entre sí, hidrógeno; o -S-R₇, siendo R₇ hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, alqueno C₃-C₁₂, fenilo, arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo C₅-C₆, alquilo C₁-C₁₂ que es sustituido con SH, -N(alquilo C₁-C₆)₂, piperidino, morfolino, piperazino, -OH, -O(alquilo C₁-C₁₂), -COOH; o alcoxi C₁-C₁₂;

15

R₆ es hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono;

o Cou es un grupo nafto-cumarina sustituido o no sustituido de fórmula:



con la condición de que al menos uno de R₂, R₃, R₄ y R₅ sea diferente de H y de que, cuando Cou es (a) y al menos uno de R₂, R₃, R₄ y R₅ es alcoxi C₁-C₁₂ o cuando Cou es (b), (c) o (d), R₁ es un grupo alquilo C₁-C₁₂ sustituido o no sustituido;

20

II) ftopolimerizar la composicin ftopolimerizable asf obtenida con una fuente de luz LED que emite a longitudes de onda comprendidas entre 365 nm y 420 nm.

2. El procedimiento de fotocurado de composiciones ftopolimerizables segun la Reivindicacin 1 en el que la composicin ftopolimerizable comprende:

- 5 a) del 70 al 98,9% en peso de al menos un compuesto etilnicamente insaturado;
 b) del 0,1 al 20% en peso de al menos una 3-cetocumarina de frmula I.

3. El procedimiento de fotocurado de composiciones ftopolimerizables segun la Reivindicacin 1 en el que la 3-cetocumarina de frmula I, Cou, es un grupo cumarina de frmula (a) y al menos uno de R₂, R₃, R₄ y R₅ es -S-R₇ y R₇ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 atomos de carbono.

4. El procedimiento de fotocurado de composiciones ftopolimerizables segun la Reivindicacin 1 en el que la 3-cetocumarina de frmula I, Cou, es un grupo cumarina de frmula (a) en la que R₆ es hidrogeno y al menos dos de R₂, R₃, R₄ y R₅ son un grupo alcoxi C₁-C₆.

5. El procedimiento de fotocurado de composiciones ftopolimerizables segun la Reivindicacin 1 en el que la 3-cetocumarina de frmula I, Cou, es un grupo nafto-cumarina no sustituido de frmula (b), (c) o (d).

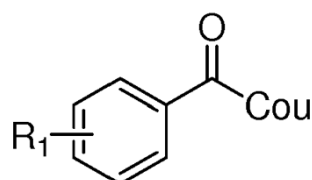
6. El procedimiento de fotocurado de composiciones ftopolimerizables segun la Reivindicacin 1 en el que la composicin ftopolimerizable comprende, ademfis, del 0,2 al 15% en peso de al menos un coiniador y/o del 0,5 al 15% en peso de al menos un fotoiniador adicional.

7. El procedimiento de fotocurado de composiciones ftopolimerizables segun la Reivindicacin 6 en el que la composicin ftopolimerizable comprende del 70 al 98,9% en peso de al menos un compuesto ftopolimerizable, del 0,1 al 10% en peso de al menos una 3-cetocumarina de frmula I, del 1 al 15% en peso de al menos un fotoiniador sensibilizable y, opcionalmente, del 0,2 al 8% en peso de un coiniador.

8. El procedimiento de fotocurado de composiciones ftopolimerizables segun cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la composicin ftopolimerizable comprende, ademfis: c) del 0,01 al 30% en peso de colorantes.

9. El procedimiento de fotocurado de composiciones ftopolimerizables segun la Reivindicacin 8 en el que los colorantes son colorantes para la impresin por chorro de tinta.

10. 3-Cetocumarinas de frmula I:

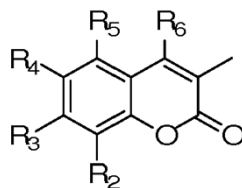


(I)

en la que:

30 R₁ es hidrogeno o un grupo alquilo C₁-C₁₂ sustituido o no sustituido;

Cou es un grupo cumarina de frmula:

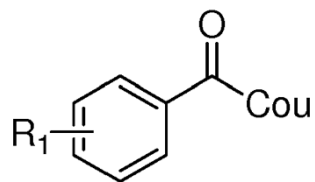


(a)

35 en la que al menos uno de R₂, R₃, R₄ y R₅ es -S-R₇, en la que R₇ es hidrogeno, alquilo C₁-C₁₂, alqueno C₃-C₁₂, fenilo, arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo C₅-C₆, alquilo C₁-C₁₂ que es sustituido con SH, -N(alquilo C₁-C₆)₂, piperidino, morfolino, piperazino, -OH, -O(alquilo C₁-C₁₂), -COOH, y R₆ es hidrogeno, un grupo hidroxilo o un grupo alquilo que tenga de 1 a 4 atomos de carbono.

11. 3-Cetocumarinas de fórmula I según la reivindicación 10 en la que R₇ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

12. 3-Cetocumarinas de fórmula I:

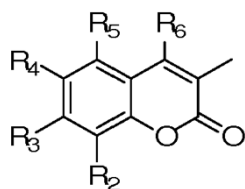


(I)

en la que:

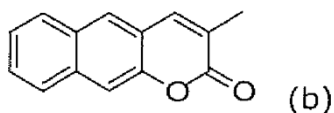
5 R₁ es un grupo alquilo C₂-C₁₂ sustituido o no sustituido;

Cou es un grupo cumarina de fórmula:

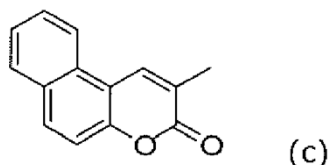


(a)

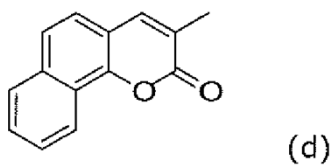
10 en la que al menos uno de R₂, R₃, R₄ y R₅ es un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y R₆ es hidrógeno, un grupo hidroxilo o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; o Cou es una nafto-cumarina sustituida o no sustituida de fórmula:



(b)



(c)



(d)