

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 015**

51 Int. Cl.:

C08F 2/50 (2006.01)

C08L 83/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.10.2013 PCT/FR2013/000257**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.04.2014 WO2014053714**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2013 E 13780183 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016 EP 2912075**

54 Título: **Composición reticulable/polimerizable por vía catiónica que comprende un borato de yodonio y que desprende un olor aceptable**

30 Prioridad:

02.10.2012 FR 1202615

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

27.06.2017

73 Titular/es:

**BLUESTAR SILICONES FRANCE SAS (100.0%)
21 Avenue Georges Pompidou
69003 Lyon, FR**

72 Inventor/es:

**FRANCES, JEAN-MARC y
PIBRE, GUILLAUME**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 620 015 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

Composición reticulable/polimerizable por vía catiónica que comprende un borato de yodonio y que desprende un olor aceptable

5 El campo de la invención es el de las composiciones útiles como fotoiniciadores catiónicos, en particular en las composiciones a base de monómeros, oligómeros y/o polímeros susceptibles de ser polimerizados o reticulados por vía catiónica y que comprenden unos radicales funcionales reactivos, con el fin de obtener una película, un revestimiento o un material másico (por ejemplo material compuesto) polimerizado y/o reticulado.

10 Más precisamente, la presente invención tiene por objeto:

15 - nuevas composiciones útiles como fotoiniciadores catiónicos, un nuevo procedimiento de preparación de estas composiciones y su utilización como fotoiniciadores para la polimerización o la reticulación por vía catiónica de monómeros y de prepolímeros,

- una composición polimerizable o reticulable por vía catiónica, bajo activación térmica, actínica o por haz de electrones que comprende el fotoiniciador según la invención y unos compuestos reactivos organosiliciados,

20 - un procedimiento de realización de una película o de un revestimiento sobre un soporte o un artículo a partir de la composición polimerizable o reticulable por vía catiónica según la invención, y

- un soporte u objeto del cual al menos una superficie está revestida con una película o con un revestimiento obtenido a partir de la composición polimerizable o reticulable por vía catiónica según la invención.

25 El principio de una reacción de polimerización fotoinducida o fotopolimerización consiste en exponer una composición que comprende unos monómeros, oligómeros y/o unos polímeros portadores de funcionalidades reactivas (tales como acrílico, vinílico, epoxi, etc.) a una radiación luminosa para producir unas especies activas (radicales libres o cationes) a fin de iniciar una polimerización. La génesis de estas especies no tiene lugar por excitación directa del monómero sino por medio de uno o varios aditivos contenidos en la formulación fotosensible y más comúnmente designado por el término de "fotoiniciador".

Los fotoiniciadores se clasifican en dos grandes familias:

35 - los fotoiniciadores radicalarios, y

- los fotoiniciadores catiónicos.

40 Los fotoiniciadores radicalarios son, entre otros, unas cetonas aromáticas que, después de una exposición bajo una radiación ultra-violeta (UV):

45 - sufren una escisión homolítica en la posición α de la función carbonilo (tal como para los derivados de acilfosfonato, los derivados de óxido de acilfosfina, los derivados de éteres de benzoina y los derivados de acetofenona) con formación de dos fragmentos radicalarios, de los cuales uno es un radical benzoilo (fotoiniciadores de tipo I), o

50 - forman unos radicales libres cuando se promueven en sus estados excitados por extracción de hidrógeno de una molécula donadora de hidrógeno (más comúnmente designado por el término "co-iniciador") lo que conduce a la formación de un radical cetilo inactivo y un radical iniciador procedente del donador correspondiente (fotoiniciadores de tipo II).

55 Como ejemplo de fotoiniciadores de tipo I se pueden citar: las α -hidroxicetonas, las benzoinas éter, las cetonas α -amino aromáticas y los óxidos de acilfosfina. Como ejemplo de fotoiniciadores de tipo II se pueden citar: la isopropiltioxantona (ITX), la benzofenona y la alcanforquinina (CQ). Como ejemplo de co-iniciador se pueden citar: el feniltetrazoletiol. El tris(trimetilsilil)silano y las aminas aromáticas tales como el etildimetilaminobenzoato (EDB).

60 La actividad de los fotoiniciadores de tipo I o II en las reacciones de polimerización radicalaria está fuertemente inhibida por el oxígeno del aire. En efecto, el oxígeno se conoce por tener propiedades inhibitoras por transferencia de energía frente a estados excitados singlete y triplete de estos fotoiniciadores y por conversión de los radicales libres en radicales peroxilos desprovistos de actividad iniciadora.

Para la otra familia de fotoiniciadores, los fotoiniciadores catiónicos, se distinguen frecuentemente dos categorías dependiendo de si liberan, después de la fotólisis y en presencia de una molécula donadora de hidrógeno:

65 - un ácido de Brønsted tales como las sales de onio (las sales de diariliodonio, las sales de arildiazonio, las sales de alcoxipiridinio, las sales de triarilsulfonio y las sales de sulfonio), o

- un ácido de Lewis, tales como las sales organometálicas (esencialmente las sales de ferroceno).

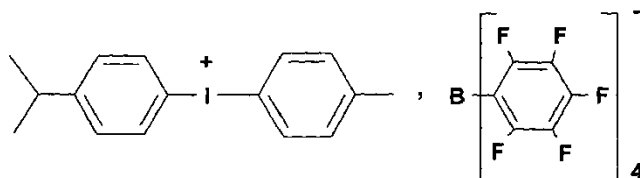
Durante la fotólisis de las sales de onio, el ácido protónico generado es capaz de iniciar la polimerización catiónica de monómeros que no polimerizan por vía radicalaria, tales como los éteres vinílicos o los monómeros heterocíclicos (epóxidos, lactonas, éteres cíclicos, epoxisiliconas). La principal característica de este tipo de polimerización es su insensibilidad frente al oxígeno, así como su carácter "vivo". En efecto, los carbocationes no reaccionan entre sí, de manera que la polimerización, una vez iniciada, podrá continuar en la oscuridad hasta el consumo completo del monómero.

Para las sales de onio, es la parte catiónica la que es responsable de la absorción de la radiación UV, y en cuanto a la parte aniónica, determina la fuerza del ácido formado y, por consiguiente, la velocidad de inicio de la polimerización. Cuanto más débil sea su carácter nucleófilo, más rápida será la reacción de fotólisis. Los diferentes contra-iones utilizados en los fotoiniciadores catiónicos pueden por lo tanto ser clasificados según su reactividad (decreciente):



Según las aplicaciones, se puede también asociar al fotoiniciador un fotosensibilizador. Un fotosensibilizador es una molécula que absorbe unas longitudes de ondas diferentes de las absorbidas por el fotoiniciador, extendiendo así su sensibilidad espectral. La fotosensibilización consiste en una transferencia de energía del fotosensibilizador en estado excitado hacia el fotoiniciador. El fotosensibilizador aumenta la fracción de luz absorbida por el iniciador y por lo tanto el rendimiento de fotólisis. Así, se genera una mayor cantidad de especies reactivas y por lo tanto la polimerización es más rápida. Como ejemplo de fotosensibilizadores, se pueden citar: la antraquinona, el antraceno, el pireno, la fenotiazina, la benzofenona, la acetofenona, las xantonas, los derivados del carbazol, la fluorenona y los óxidos de acilfosfina.

Entre los ejemplos de fotoiniciadores catiónicos, se pueden citar las sales de yodonio o de sulfonio descritas en la patente US nº 4 256 828. La referencia EP-0 562 897 describe unos iniciadores de polimerización o de reticulación asociados a unos monómeros, oligómeros o polímeros que comprenden, en su estructura, unos grupos organofuncionales reactivos. En particular, el documento EP-0 562 897 describe una composición cuyo fotoiniciador está en solución al 50% en peso en metanol y tiene la estructura siguiente:



Esta composición se destina a la realización de revestimientos sobre soporte papel a partir de monómeros epoxidados polimerizados y reticulados por irradiación bajo UV.

Ahora bien, parece que los fotoiniciadores de tipo borato de yodonio, si son particularmente eficaces, tienen como inconveniente principal ser formulados en las composiciones de siliconas a partir de soluciones alcohólicas, generalmente una solución de metanol o de isopropanol, lo que presenta problemas de seguridad relacionados con los puntos de inflamación de estos disolventes. Además, la presencia de un olor característico, que puede deberse a una descomposición del fotoiniciador después de su utilización, es objeto de una percepción desagradable por los usuarios. Esto suscita por lo tanto una necesidad de prescindir, sobre todo, de un entorno industrial en el que las cadencias de producción son cada vez más elevadas. Las soluciones para tratar este problema en un entorno industrial pasan por la utilización de un equipo costoso (ventilación, campana extractora, etc.). Según las instalaciones y las cadencias utilizadas, estos olores pueden incluso ser calificados de "contaminación olfativa" a partir del momento en el que son percibidos como una molestia (excesiva) por los usuarios.

Se señala que en el presente documento, se dará al término "olor" a la definición según la norma ISO 5492 – NF EN 13725, que lo define como un atributo organoléptico perceptible por el órgano olfativo cuando se respiran ciertas sustancias volátiles.

Más recientemente, para responder a esta problemática de percepción desagradable de olor en las composiciones de silicona para tintas o barnices relacionada con la utilización de fotoiniciadores catiónicos del tipo sales de yodonio, la solicitud de patente WO2009083564-(A1) propone la asociación de un fotoiniciador de tipo borato de yodonio con una clase específica de fotosensibilizadores seleccionados entre los dieterantracenos, los dieternaftalenos y los dieterbencenos.

El documento FR 2 925 908 describe unas composiciones que comprenden unas sales de yodonio y que difieren de

las de la presente solicitud por que el alcohol no es un alcohol de Guerbet.

Así, la industria de los barnices y revestimientos sobre soporte está siempre a la búsqueda de un nuevo fotoiniciador catiónico o de una composición útil como fotoiniciador catiónico:

5 - que permite alcanzar unas reactividades y velocidades de polimerización/reticulación tan elevadas como sea posible, en particular con el fin de poder mantener unas cadencias de recubrimiento industriales, por ejemplo cuando se trata de revestimientos (barnices),

10 - y sin presentar, sin embargo, los problemas relacionados con la presencia de un olor desagradable según la percepción de los usuarios, evitando así la utilización de soluciones técnicas costosas para resolver este problema de molestia olfativa.

15 La percepción de olor o de mezclas de olores es bien conocida empíricamente. Sin embargo, el conocimiento teórico en este campo, a pesar de que está en constante progreso, se enfrenta siempre a la dificultad de prever, para un compuesto químico o una mezcla de compuestos químicos:

20 - la percepción misma de un olor, o de su "límite olfativo", que es la concentración mínima que produce un olor perceptible por un grupo de individuos,

- la determinación del carácter hedónico cuando se percibe un olor, y

- la intensidad del olor debido a este compuesto químico o de esta mezcla de compuestos químicos.

25 En estas circunstancias, uno de los objetivos esenciales de la presente invención es proporcionar nuevas composiciones útiles como fotoiniciadores que permitan alcanzar unas reactividades y velocidades de polimerización/reticulación tan elevadas como sea posible, en particular con el fin de poder utilizarlas en la industria del revestimiento, tal como en las tintas o barnices, y sin presentar, sin embargo, los problemas relacionados con la presencia de un olor desagradable según la percepción de los usuarios (en particular después de la polimerización/reticulación) evitando así la utilización de soluciones técnicas costosas para resolver este problema de molestia olfativa.

35 Otro objetivo esencial de la invención es proporcionar un nuevo procedimiento de preparación de estas composiciones útiles como fotoiniciadores y su utilización como fotoiniciadores para la polimerización o la reticulación por vía catiónica de monómeros y de prepolímeros.

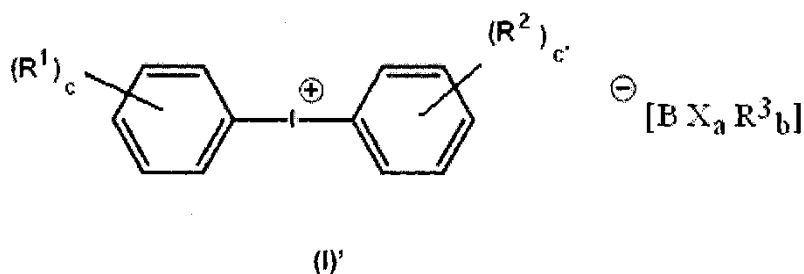
40 Otro objetivo esencial de la invención es proporcionar una composición polimerizable o reticulable por vía catiónica, bajo activación térmica, actínica o por haz de electrones que comprende las composiciones según la invención útiles como fotoiniciadores.

Otro objetivo esencial de la invención es proporcionar un procedimiento de realización de una película o de un revestimiento sobre un soporte o un artículo a partir de la composición según la invención.

45 El último objeto de la invención es proporcionar un soporte o un objeto del cual una superficie al menos está revestida con una película o con un revestimiento obtenido a partir de la composición polimerizable o reticulable por vía catiónica según la invención.

50 Estos diversos objetivos se alcanzan por la invención, que se refiere en primer lugar, en su primer objeto, a una nueva composición P que comprende:

1) al menos una sal de yodonio A de fórmula (I)' siguiente:



55 en la que:

- los símbolos R¹ y R² son idénticos o diferentes, y representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado que

tiene de 10 a 30 átomos de carbono y preferentemente de 10 a 20 átomos de carbono, aún más preferiblemente de 10 a 15 átomos de carbono, aún más preferiblemente de 10 a 13 átomos de carbono y aún más preferiblemente 12 átomos de carbono,

5 - a y b son unos números enteros tales como $0 \leq a \leq 3$, $1 \leq b \leq 4$ y $a + b = 4$,

- c y c' son unos números enteros, idénticos o diferentes, que van de 1 a 5 y preferentemente c y c' son iguales a 1.

- los símbolos X, idénticos o diferentes, representan:

10

* un átomo de cloro o de flúor con $0 \leq a \leq 3$, o

* una función OH con $0 \leq a \leq 2$, y

15 - los símbolos R³, idénticos o diferentes, representan:

* un radical fenilo sustituido por:

- al menos 2 átomos de halógeno, y preferentemente por al menos 2 átomos de flúor, o

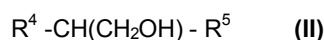
20

- al menos un grupo electroattractor seleccionado del grupo constituido por: -CF₃, -OCF₃, -NO₂, -CN, -SO₂-C_nF_{2n+},

-(CO)-C_nF_{2n+1}, -O-C_nF_{2n+1} y -C_nF_{2n+1}, con n siendo un número entero de 1 a 20, o

25 * un radical arilo que contiene al menos dos núcleos aromáticos tal como bifenilo, naftilo, eventualmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, en particular un átomo de flúor o un grupo electroattractor tal como: -CF₃, -OCF₃, -NO₂, -CN, -SO₂-C_nF_{2n+}, -(CO)-C_nF_{2n+1}, -O-C_nF_{2n+1} y C_nF_{2n+1}, con n siendo un número entero de 1 a 20,

30 2) al menos un donador de hidrógeno B seleccionado del grupo constituido por los alcoholes de Guerbet de fórmula (II) siguiente:



en la que:

35

- los símbolos R⁴ y R⁵ son idénticos o diferentes, y representan cada uno un radical alquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, y

- con la condición suplementaria que el número total de átomos de carbono de dicho alcohol de Guerbet sea de 10 a 20 átomos de carbono, y

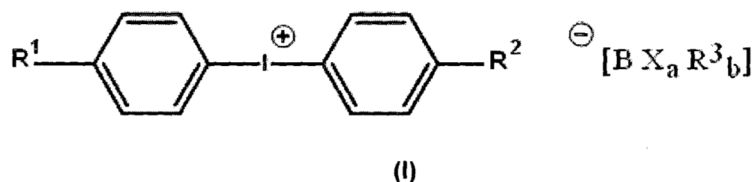
40

3) eventualmente al menos un estabilizante térmico C.

Según un modo de realización preferido, la composición P comprende:

45

1) al menos una sal de yodonio A de fórmula (I) siguiente:



50 en la que:

- los símbolos R¹ y R² son idénticos o diferentes, y representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 10 a 30 átomos de carbono y preferentemente de 10 a 20 átomos de carbono, aún más preferiblemente de 10 a 15 átomos de carbono, aún más preferiblemente de 10 a 13 átomos de carbono y aún más preferiblemente 12 átomos de carbono,

55

- a y b son unos números enteros tales como $0 \leq a \leq 3$, $1 \leq b \leq 4$ y $a + b = 4$,

- los símbolos X, idénticos o diferentes, representan:

* un átomo de cloro o de flúor con $0 \leq a \leq 3$, o

* una función OH con $0 \leq a \leq 2$, y

5 - los símbolos R^3 , idénticos o diferentes, representan:

* un radical fenilo sustituido por:

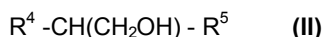
10 - al menos 2 átomos de halógeno, y preferentemente por al menos 2 átomos de flúor, o

- al menos un grupo electroattractor seleccionado del grupo constituido por: $-CF_3$, $-OCF_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-SO_2-C_nF_{2n+1}$,

15 $-(CO)-C_nF_{2n+1}$, $-O-C_nF_{2n+1}$ y $-C_nF_{2n+1}$, con n siendo un número entero de 1 a 20, o

* un radical arilo que contiene al menos dos núcleos aromáticos tal como bifenilo, naftilo, eventualmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, en particular un átomo de flúor o un grupo electroattractor tal como: $-CF_3$, $-OCF_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-SO_2-C_nF_{2n+1}$, $-(CO)-C_nF_{2n+1}$, $-O-C_nF_{2n+1}$ y C_nF_{2n+1} , con n siendo un número entero de 1 a 20,

20 2) al menos un donador de hidrógeno B seleccionado del grupo constituido por los alcoholes de Guerbet de fórmula (II) siguiente:



25 en la que:

- los símbolos R^4 y R^5 son idénticos o diferentes, y representan cada uno un radical alquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, y

30 - con la condición suplementaria que el número total de átomos de carbono de dicho alcohol de Guerbet sea de 10 a 20 átomos de carbono, y

3) eventualmente al menos un estabilizante térmico C.

35 Es mérito de los inventores haber seleccionado una asociación entre un fotoiniciador específico, que es un borato de yodonio que tiene, por su parte catiónica, a nivel de sus núcleos aromáticos, unos grupos radicales alquilo que tienen de 10 a 30 átomos de carbono y un donador de hidrógeno B seleccionado de una clase específica de los alcoholes, que es la de los alcoholes de Guerbet, de manera que no haya más problemas relacionados con la presencia de un olor desagradable percibido por los usuarios, y evitando así la utilización de soluciones técnicas costosas para resolver este problema de molestia olfativa.

40 Otra ventaja importante se refiere a la mejor reactividad de esta nueva composición fotoiniciadora comparada con los fotoiniciadores de la técnica anterior, que permite así aumentar las cadencias de recubrimiento, por ejemplo cuando se trata de revestimientos (barnices).

45 Además, la nueva composición P presenta la ventaja de disminuir la producción de compuestos orgánicos volátiles (COV) cuando se utiliza como fotoiniciador catiónico.

50 La nueva composición P presenta también la ventaja de eliminar el riesgo inflamable, confiriendo a la mezcla un punto de inflamación elevado contrariamente a los fotoiniciadores de borato de yodonio de la técnica anterior, que están formulados en alcoholes, tales como el metanol o el isopropanol.

55 En un modo de realización preferido, el alcohol de Guerbet según la invención puede también tener el papel suplementario de disolvente para la sal de yodonio A de manera que la composición P se presente en forma de una mezcla de la sal de yodonio A en solución en el donador de hidrógeno B según la invención. El experto en la materia sabrá ajustar las concentraciones de cada uno de los componentes y el modo de realización con el fin de obtener una solución más o menos concentrada en sal de yodonio.

60 Preferentemente, la composición P comprende:

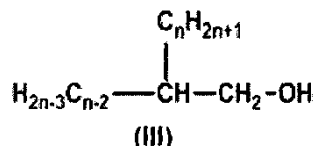
a) de 1 a 95 partes en peso, preferentemente de 20 a 80 partes en peso con respecto al peso total de la composición P de la o de las sales de yodonio A,

65 b) de 5 a 99 partes en peso, preferentemente de 20 a 80 partes en peso con respecto al peso total de la composición P de al menos un donador de hidrógeno B que es preferentemente un alcohol de Guerbet, y

c) 0 a 5 partes en peso con respecto al peso total de la composición P de al menos un estabilizante térmico C.

Los alcoholes de Guerbet son bien conocidos y están disponibles comercialmente. Presentan la ventaja de presentar unos puntos de fusión bajos mientras que para número de carbonos equivalente, sus homólogos lineales están en estado sólido.

Según un modo de realización preferido, el donador de hidrógeno B es un alcohol de Guerbet que tiene la fórmula siguiente:



en la que n es un número entero de 6 a 10.

Según otro modo de realización preferido de la invención, el donador de hidrógeno B se selecciona entre el grupo constituido por los alcoholes de Guerbet siguientes: 2-butil-1-octanol, 2-pentil-1-nonanol, 2-hexildecán-1-ol, 2-octildecán-1-ol, 2-octildodecán-1-ol y sus mezclas.

Según la nomenclatura utilizada, se pueden citar los alcoholes de Guerbet siguientes, que pueden estar comercializados para algunos en forma de 2 o más componentes en mezcla:

* 2-butil-1-octanol, n° CAS: 3913-02-8, también denominado: 5-(hidroximetil)undecano; Guerbet C₁₂; Guerbet dodecanol; Isofol[®] 12 o Jarcol[®] I-12; disponible de SASOL GERMANY,

* 2-pentil-1-nonanol, n° CAS: 5333-48-2,

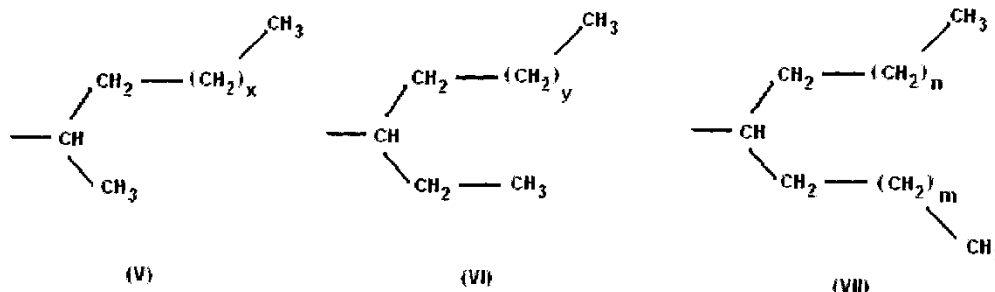
* 2-hexildecán-1-ol, n° CAS: 2425-77-6, Guerbet C₁₆; Guerbet hexadecanol; Guerbitol 16; Isofol[®] 16; o Jarcol[®] 1-16,

* 2-octildecán-1-ol, o el octidecanol (CAS: 70693-04-8) disponible de SASOL GERMANY o que se puede encontrar en mezcla bajo la denominación Jarcol[®] I-18T (mezcla de los alcoholes de Guerbet de C₁₆, C₁₈ y C₂₀), y

* 2-octildodecán-1-ol, n° CAS: 5333-42-6, o 2-octil-1-dodecanol Jarcol[®] I-20 (los productos de la gama Jarcol[®] son comercializados por la compañía Jarchem Inovative Ingrédient o disponibles de las compañías siguientes: COGNIS (BASF) JAPAN o KAO CORPORATION JAPAN.

Preferentemente, el anión de la sal de yodonio **A** se selecciona del grupo constituido por los aniones siguientes: [B(C₆F₅)₄]⁻, [B(C₆H₃(CF₃)₂)₄]⁻, [B(C₆H₄OCF₃)₄]⁻, [B(C₆H₄CF₃)₄]⁻, [(C₆F₅)₂B F₂]⁻, [C₆F₅BF₃]⁻ y [B(C₆H₃F₂)₄]⁻ y preferentemente del sub-grupo constituido por los aniones siguientes: B(C₆F₅)₄⁻ y [B(C₆H₃(CF₃)₂)₄]⁻.

Preferentemente, para la parte catiónica de la sal de yodonio **A**, los símbolos R¹ y R² son idénticos o diferentes, y representan cada uno un radical alquilo seleccionado del grupo constituido por los radicales siguientes:



con:

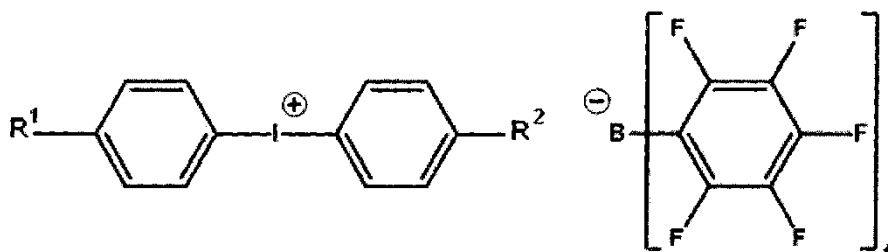
- x un número entero que va de 6 a 16 y preferentemente de 6 a 11,

- y un número entero que va de 5 a 15 y preferentemente de 5 a 10, y

- n y m son unos números enteros idénticos o diferentes y cuya suma n+m está comprendida entre 5 y 15 (límites incluidos).

Según el modo de preparación utilizado, la sal de yodonio A puede presentarse en forma de una mezcla de sales de estructuras similares para la parte aniónica, pero de estructuras variadas para la parte catiónica de alquilfenilyodonio, cuya cadena alquilo es lineal o ramificada y compuesta de 10 a 30 átomos de carbono y preferentemente de 10 a 20 átomos de carbono, aún más preferiblemente de 10 a 15 átomos de carbono, aún más preferiblemente de 10 a 13 átomos de carbono y aún más preferiblemente de 12 átomos de carbono.

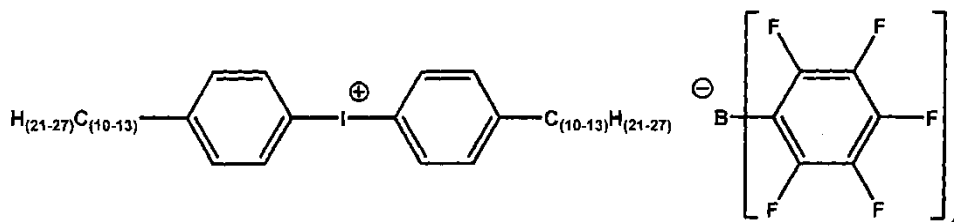
Según un modo de realización preferido, la sal de yodonio A tiene la fórmula (IV) siguiente:



en la que:

- los símbolos R^1 y R^2 son idénticos o diferentes, y representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 10 a 30 átomos de carbono y preferentemente de 10 a 20 átomos de carbono y aún más preferiblemente de 10 a 15 átomos de carbono.

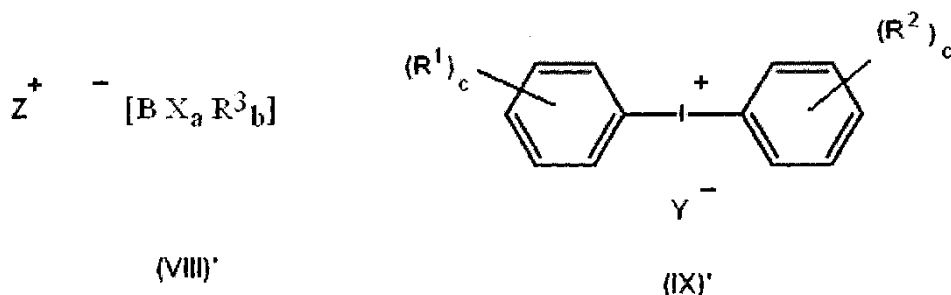
Según un modo de realización particularmente preferido, las sales de yodonio A se seleccionan entre las estructuras siguientes:



La sal de yodonio A objeto de la presente invención se puede preparar por reacción de intercambio entre una sal de la entidad catiónica (halogenuro tal como por ejemplo cloruro, yoduro) con una sal de metal alcalino de la entidad aniónica (sodio, litio o potasio). Las condiciones de realización (cantidades respectivas de los reactivos, elección de los disolventes, duración, temperatura, agitación) están al alcance del experto en la técnica; éstas deben permitir recuperar el borato de onio buscado en forma sólida por filtración del precipitado formado o en forma oleosa por extracción con la ayuda de un disolvente apropiado. Los modos de realización de síntesis de los yoduros de las entidades catiónicas anteriormente consideradas son conocidos por sí mismos. A este respecto, se referirá en particular a la patente EP-0 562 897. Los modos de realización de síntesis de las sales de metal alcalino de la entidad aniónica borato, son también conocidos en sí mismos; en particular, por ejemplo, por la patente EP-0 562 897.

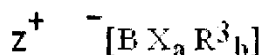
Según otro modo de realización, la invención se refiere también a un procedimiento de preparación de la composición P tal como se define en el presente documento que comprende las etapas siguientes:

a) se preparan unas sales precursoras de fórmula (VIII)' y (IX)' siguientes:

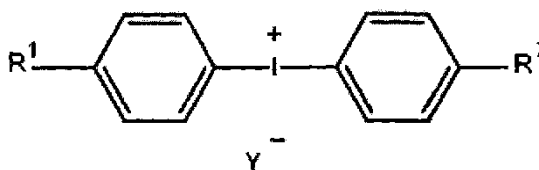


fórmulas en las que:

- 5 - los símbolos R^1 y R^2 son idénticos o diferentes, y representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 10 a 30 átomos de carbono y preferentemente de 10 a 20 átomos de carbono, aún más preferiblemente de 10 a 15 átomos de carbono,
- a y b son unos números enteros tales como $0 \leq a \leq 3$, $1 \leq b \leq 4$ y $a + b = 4$,
- 10 - c y c' son unos números enteros, idénticos o diferentes, que van de 1 a 5 y preferentemente c y c' son iguales a 1,
- los símbolos X, idénticos o diferentes, representan:
- * un átomo de cloro o de flúor con $0 \leq a \leq 3$, o
- 15 * una función OH con $0 \leq a \leq 2$, y
- los símbolos R^3 , idénticos o diferentes, representan:
- * un radical fenilo sustituido por:
- 20 - al menos 2 átomos de halógeno, y preferentemente por al menos 2 átomos de flúor, o
- al menos un grupo electroattractor seleccionado del grupo constituido por: $-CF_3$, $-OCF_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-SO_2-C_nF_{2n+}$,
- 25 - $(CO)-C_nF_{2n+1}$, $-O-C_nF_{2n+1}$ y $-C_nF_{2n+1}$, con n siendo un número entero de 1 a 20, o
- * un radical arilo que contiene al menos dos núcleos aromáticos tal como bifenilo, naftilo, eventualmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, en particular un átomo de flúor o un grupo electroattractor tal como: $-CF_3$, $-OCF_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-SO_2-C_nF_{2n+}$, $-(CO)-C_nF_{2n+1}$, $-O-C_nF_{2n+1}$ y C_nF_{2n+1} , con n siendo un número entero de 1 a 20,
- 30 - el símbolo Z^+ es un catión de un átomo o de un grupo de átomos y preferentemente el símbolo Z^+ es Na^+ , Li^+ o K^+ , y
- el símbolo Y^- es un anión de un átomo o un grupo de átomos y preferentemente Y^- es el anión bromuro (Br^-) o yoduro (I^-),
- 35 b) se prepara una mezcla nº 1 constituida de una sal precursora de fórmula (VIII) y de agua y una mezcla nº 2 constituida de al menos una sal precursora de fórmula (IX) y de al menos un alcohol Guerbet según la invención y tal como se ha descrito anteriormente,
- 40 c) en un reactor bajo agitación y eventualmente bajo reflujo, se coloca la mezcla nº 1 o la mezcla nº 2, y preferentemente se sube y mantiene la temperatura del reactor en un intervalo comprendido entre 30 y 80°C y aún más preferiblemente en un intervalo comprendido entre 50 y 80°C
- 45 d) después se añade, bajo agitación, o bien la mezcla nº 1 cuando en la etapa c) la mezcla nº 2 está presente en el reactor, o bien la mezcla nº 2 cuando en la etapa c) la mezcla nº 1 está presente en el reactor, y preferentemente se mantiene la temperatura del reactor en un intervalo comprendido entre 30 y 80°C y aún más preferiblemente en un intervalo comprendido entre 50 y 80°C,
- 50 e) cuando se termina la reacción, se enfría eventualmente el reactor y se separa la fase orgánica de la fase acuosa,
- f) eventualmente se lava la fase orgánica con la ayuda de agua,
- g) eventualmente se desvolatiliza la fase orgánica, y
- 55 h) se recupera la fase orgánica, que es la composición P a la que se añade eventualmente al menos un estabilizante térmico C.
- Preferentemente, el procedimiento de preparación de la composición P comprende las etapas siguientes:
- 60 a) se preparan unas sales precursoras de fórmula (VIII) y (IX) siguientes:



(VIII)



(IX)

Fórmulas en las que:

- 5 - los símbolos R^1 y R^2 son idénticos o diferentes, y representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 10 a 30 átomos de carbono y preferentemente de 10 a 20 átomos de carbono, aún más preferiblemente de 10 a 15 átomos de carbono,
- 10 - a y b son unos números enteros tales como $0 \leq a \leq 3$, $1 \leq b \leq 4$ y $a + b = 4$,
- los símbolos X, idénticos o diferentes, representan:
- * un átomo de cloro o de flúor con $0 \leq a \leq 3$, o
- 15 * una función OH con $0 \leq a \leq 2$, y
- los símbolos R^3 , idénticos o diferentes, representan:
- * un radical fenilo sustituido por:
- 20 - al menos 2 átomos de halógeno, y preferentemente por al menos 2 átomos de flúor, o
- al menos un grupo electroattractor seleccionado del grupo constituido por: $-CF_3$, $-OCF_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-SO_2-C_nF_{2n+1}$,
- 25 $-(CO)-C_nF_{2n+1}$, $-O-C_nF_{2n+1}$ y $-C_nF_{2n+1}$, con n siendo un número entero de 1 a 20, o
- * un radical arilo que contiene al menos dos núcleos aromáticos tal como bifenilo, naftilo, eventualmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, en particular un átomo de flúor o un grupo electroattractor tal como: $-CF_3$, $-OCF_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-SO_2-C_nF_{2n+1}$, $-(CO)-C_nF_{2n+1}$, $-O-C_nF_{2n+1}$ y C_nF_{2n+1} , con n siendo un número entero de 1 a 20,
- 30 - el símbolo Z^+ es un catión de un átomo o de un grupo de átomos y preferentemente el símbolo Z^+ es Na^+ , Li^+ o K^+ , y
- el símbolo Y^- es un anión de un átomo o un grupo de átomos y preferentemente Y^- es el anión bromuro (Br^-) o yoduro (I^-),
- 35 b) se prepara una mezcla nº 1 constituida de una sal precursora de fórmula (VIII) y de agua y una mezcla nº 2 constituida de al menos una sal precursora de fórmula (IX) y de al menos un alcohol Guerbet según la invención y tal como se ha descrito anteriormente,
- 40 c) en un reactor bajo agitación y eventualmente bajo reflujo, se coloca la mezcla nº 1 o la mezcla nº 2, y preferentemente se sube y mantiene la temperatura del reactor en un intervalo comprendido entre 30 y 80°C y aún más preferiblemente en un intervalo comprendido entre 50 y 80°C
- 45 d) después se añade, bajo agitación, o bien la mezcla nº 1 cuando en la etapa c) la mezcla nº 2 está presente en el reactor, o bien la mezcla nº 2 cuando en la etapa c) la mezcla nº 1 está presente en el reactor, y preferentemente se mantiene la temperatura del reactor en un intervalo comprendido entre 30 y 80°C y aún más preferiblemente en un intervalo comprendido entre 50 y 80°C,
- 50 e) cuando se termina la reacción, se enfría eventualmente el reactor y se separa la fase orgánica de la fase acuosa,
- f) eventualmente se lava la fase orgánica con la ayuda de agua,
- g) eventualmente se desvolatiliza la fase orgánica, y
- 55 h) se recupera la fase orgánica, que es la composición P a la que se añade eventualmente al menos un estabilizante térmico C.

Como ejemplos de sales precursoras (VIII) se pueden citar las sales siguientes:

5 trifenilmetilio tetrakis(pentafluorofenil)borato (n° CAS: 136040-19-2), litio tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio (en su forma compleja con un ligando etiléter, n° CAS:155543-02-5, tetrakis(pentafluorofenil)borato de sodio (n° CAS: 149213-65-0) y el tetrakis(pentafluorofenil)borato de potasio (n° CAS: 89171-23-3) que son unos compuestos bien conocidos y disponibles comercialmente. Las sales precursoras de fórmula (VIII) preferidas son el tetrakis(pentafluorofenil)borato de sodio (n° CAS: 149213-65-0) y el tetrakis(pentafluorofenil)borato de potasio (n° CAS: 89171-23-3).

10 Las sales precursoras de fórmula (IX) son unos compuestos bien conocidos y pueden ser preparadas según el protocolo descrito en la solicitud de patente EP-2428501-A1. Estas sales precursoras de fórmula (IX) pueden presentarse en forma de mezcla de dos o tres compuestos o más.

15 Según un modo de realización preferido, en la etapa b) del procedimiento según la invención, se efectúa la preparación bajo agitación de la mezcla n° 2 constituida de al menos una sal precursora de fórmula (IX) y de al menos un alcohol de Guerbet en un reactor a una temperatura comprendida entre 40 y 85°C y aún más preferiblemente entre 50 y 80°C, después, en la etapa c) se mantiene la temperatura y en la etapa d) la mezcla n° 1 se añade a la mezcla n° 2 manteniendo la temperatura del reactor entre 40 y 85°C y aún más preferiblemente entre 50 y 80°C.

25 En un modo de realización preferido, el alcohol de Guerbet según la invención puede también tener la función suplementaria de disolvente para la sal de yodonio A, de manera que la composición P se presenta en forma de una mezcla de sal de yodonio A en solución en el donador de hidrógeno B según la invención. El experto en la materia sabrá ajustar las concentraciones de cada uno de los componentes con el fin de obtener una solución más o menos concentrada de al menos una sal precursora de fórmula (IX) y de al menos un alcohol de Guerbet.

30 Uno o varios estabilizantes térmicos C puede o pueden estar presentes en la composición P según la invención o en una composición a polimerizar y/o a reticular y en la que la composición P está presente y se utiliza como fotoiniciador catiónico. Unos ejemplos de estabilizantes térmicos C se describen en el artículo de J. F. Rabek, "Photostabilization of Polymers; Principles and Applications", Elsevier Applied Science, NY, 1990 o en la referencia "Plastics Additives Handbook", 5ª edición, editada por H. Zweifel, Hanser Publishers, 2001.

35 Según un modo preferido de la invención, el estabilizante térmico C se selecciona entre el grupo constituido por: una amina, un compuesto cuya estructura química comprende un grupo estéricamente impedido y una función nitroxilo, un compuesto cuya estructura química comprende un grupo estéricamente impedido y una función fenol, un compuesto orgánico fosforado y sus combinaciones.

40 Como ejemplos más específicos, se pueden citar:

45 * unos fosfitos orgánicos y unos fosfonitos, como los compuestos siguientes: trifenil fosfito, difenilalquil fosfitos, fenildialquil fosfitos, tri-(nonilfenil) fosfito, trilauril fosfito, trioctadecil fosfito, di-estearil-pentaeritrol difosfito, tris-(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito, di-isodecilpentaeritrol difosfito, di-(2,4-di-terc-butilfenil) pentaeritrol difosfito, triestearilsorbitol trifosfito y tetrakis-(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-bifenildifosfonito;

50 * unos ejemplos de compuestos orgánicos fosforados se describen en la patente US-6,444,733, unos compuestos fosforados que comprenden sulfuro como por ejemplo los compuestos siguientes: trimetilfosfito, trisetilfosfito, trispropilfosfito, trispenilfosfito, trishexilfosfito, trisheptilfosfito, trisoctilfosfito, trisonilfosfito, trislaurilfosfito, trisfenilfosfito, trisbenzilfosfito, bispropiotiometilfosfito, bispropionionilfosfito, bisnonilfosfito, bisnonilbutilfosfito, metiletiliobutilfosfito, metiletiliopropiofosfito, metilnonilfosfito, metilnonilfosfito, y pentilnonilfosfito; o

55 * unos compuestos que comprenden un grupo estéricamente impedido y una función nitroxilo se describen, por ejemplo, en las patentes US-6,337,426 o US-5,254,760;

60 * unas aminas que comprenden unos grupos estéricamente impedidos como, por ejemplo, los compuestos siguientes: sebacato de bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil), sebacato de bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil), ácido malónico de n-butyl-3,5-di-terc-butyl-4-hidroxibencilo, bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)éster, el producto de condensación entre 1-hidroxiethyl-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y el ácido succínico, el producto de condensación entre la N,N'-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-hexametildiamina y 4-terc-octil-amino-2,6-dicloro-s-triazina, tris-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-nitrotriacetato, tetrakis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butanetetracarboxilato, y 1,1'-(1,2-etanodil)-bis-(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona). Unos ejemplos de estabilizantes aminas que comprenden unos grupos estéricamente impedidos y su realización se encuentran en los documentos EP-162524, EP-920483 o EP-263561.

65 En general, la cantidad añadida en estabilizante varía según su naturaleza. A título indicativo, unas cantidades

comprendidas entre 1 y 3000 ppm son frecuentes cuando se trata de aminas estéricamente impedidas.

Otro objeto de la invención consiste en la utilización de la composición P según la invención y tal como se ha definido anteriormente como fotoiniciador catiónico.

5 Otro objeto de la invención consiste en una composición R polimerizable y/o reticulable por vía catiónica, bajo activación térmica y/o actínica y/o por haz de electrones que comprende:

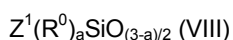
- 10 - al menos un compuesto organosiliciado D polimerizable y/o reticulable por vía catiónica;
- una cantidad catalítica eficaz de la composición P tal como se ha definido anteriormente como fotoiniciador catiónico,
- 15 - eventualmente una cantidad eficaz de al menos un fotosensibilizador E,
- eventualmente al menos un disolvente orgánico F,
- eventualmente al menos un aditivo Q,
- 20 - eventualmente al menos un estabilizante térmico C tal como se ha definido anteriormente, y
- eventualmente al menos un monómero, oligómero y/o polímero H con grupos organofuncionales de especie acrilato.

25 Por "cantidad catalítica eficaz" o "cantidad eficaz" se entiende, según la invención, la cantidad suficiente para iniciar la polimerización y/o la reticulación.

30 Según las concentraciones en sal de yodonio A en la composición P, esta cantidad se ajustará con el fin de añadir una cantidad comprendida entre 0,01 y 20 partes en peso de sal de yodonio A, lo más frecuentemente entre 0,05 y 8 partes en peso para polimerizar y/o reticular 100 partes en peso del compuesto organosiliciado D polimerizable y/o reticulable por vía catiónica.

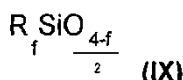
35 Según un modo de realización particular de la invención, el compuesto organosiliciado D es un poliorganosiloxano que comprende al menos dos átomos de silicio y que comprende:

- al menos una unidad siloxilo de fórmula (VIII) y preferentemente al menos dos unidades siloxilo de fórmula (VIII) siguiente:



40 en la que:

- a = 0, 1 o 2,
- 45 - R⁰, idéntico o diferente cuando a > 1, presenta un radical alquilo, cicloalquilo, arilo, alquenilo, hidrógeno o alcoxi y preferentemente un alquilo de C₁ a C₆,
- Z¹, idéntico o diferente cuando el número de unidades de fórmula (VIII) es superior a 1, es un sustituyente orgánico que comprende al menos una función reactiva G seleccionada entre el grupo constituido por las funciones: epoxi, alqueniléter, oxetano, dioxolano, (met)acrilato y carbonato, y preferentemente Z¹ se selecciona entre el grupo constituido por las funciones epoxi y dioxolano, y
- 50 - eventualmente al menos una unidad siloxilo de fórmula (IX) siguiente:

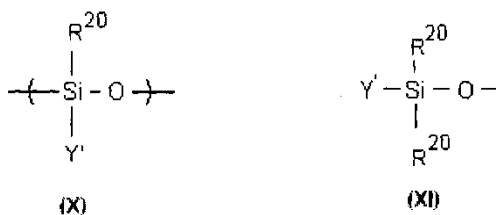


55 en la que:

- f = 0, 1, 2 o 3, y
- 60 - los símbolos R representan, independientemente los unos de los otros, unos radicales monovalente seleccionados del grupo constituido por un alquilo, un cicloalquilo, un arilo, un alquenilo, un radical hidrógeno y un radical alcoxi.

En otro modo de realización, el compuesto organosiliciado D polimerizable y/o reticulable por vía catiónica es líquido

a temperatura ambiente o termofusible a temperatura inferior a 100°C, de naturaleza poliorganosiloxánica y está constituido de unidades siloxilo de fórmula (X) y terminado por unas unidades siloxilo de fórmula (XI) o cíclicos constituidos de unidades siloxilo de fórmula (X) representadas a continuación:



5

en las que:

- los símbolos R²⁰ son idénticos o diferentes y representan:

10

* un radical alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, eventualmente sustituido con al menos un halógeno, preferentemente el flúor, siendo los radicales alquilo preferentemente metilo, etilo, propilo, octilo o 3,3,3-trifluoropropilo,

15

* un radical cicloalquilo que contiene de 5 a 8 átomos de carbono, eventualmente sustituido,

* un radical arilo que contiene de 6 a 12 átomos de carbono que puede estar sustituido, preferentemente fenilo o diclorofenilo, o

20

* una parte aralquilo que tiene una parte alquilo que contiene de 5 a 14 átomos de carbono y una parte arilo que comprende de 6 a 12 átomos de carbono, sustituida eventualmente sobre la parte arilo por unos halógenos, unos alquilos y/o unos alcoxilos que contienen de 1 a 3 átomos de carbono, y

25

- los símbolos Y' son parecidos o diferentes y representan:

* un grupo R²⁰,

* un radical hidrógeno, o

30

* un grupo organofuncional que contiene al menos una función seleccionada entre el grupo constituido por las funciones: epoxi, alquenciléter, oxetano, dioxolano, (met)acrilato y carbonato, y preferentemente se selecciona entre el grupo constituido por las funciones epoxi y dioxolano, y que puede estar unido al átomo de silicio por medio de un radical divalente que contiene de 2 a 20 átomos de carbono y que puede eventualmente contener al menos un heteroátomo, preferentemente oxígeno, y

35

- con la condición de que para al menos una de las unidades siloxilo (X) o (XI) el símbolo Y' sea un grupo organofuncional reticulable por vía catiónica y preferentemente seleccionado entre el grupo constituido por: un epoxi, un alquenciléter, un oxetano, un dioxolano, un (met)acrilato y un carbonato, y preferentemente Y' se selecciona entre el grupo constituido por las funciones epoxi y dioxolano.

40

Según otra variante ventajosa de la invención, el compuesto organosiliciado D es un poliorganosiloxano que comprende de 1 a 10 grupos organofuncionales por mol. Para un grupo epoxifuncional, esto corresponde a unos porcentajes de epóxido que varían de 20 a 2000 mmoles/100 g de poliorganosiloxano (compuesto organosiliciado D). Unos ejemplos de poliorganosiloxanos con unos grupos organofuncionales epoxi ("poliorganosiloxanos epoxi funcionales") se encuentran en particular en las patentes DE-A-4.009.889, EP-A-396.130, EP-A-355.381, EP-A-105.341, FR-A-2.110.115 o FR-A-2.526.800. Los poliorganosiloxanos epoxi funcionales pueden ser preparados por reacción de hidrosililación entre unos aceites con unidades ≡Si-H y unos compuestos epoxifuncionales tales como el vinil-4 ciclohexenoóxido o el alilglicidiléter.

45

50

Cuando el compuesto organosiliciado D es un poliorganosiloxano, se presenta generalmente en forma de fluido con estructura química lineal con una viscosidad dinámica del orden de 10 a 10000 mPa.s a 25°C, generalmente del orden de 50 a 5000 mPa.s a 25°C, y más preferiblemente aún, de 100 a 600 mPa.s a 25°C, o unas gomas que presentan una masa molecular del orden de 1000000 o más.

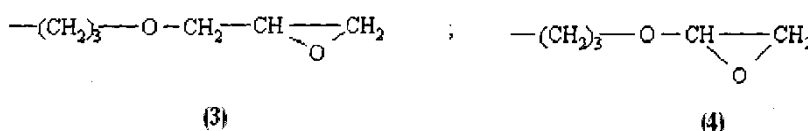
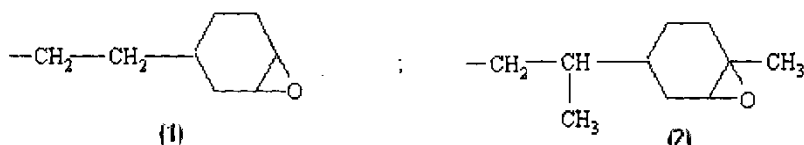
55

Por "viscosidad dinámica" se entiende la tensión de cizallamiento que acompaña la existencia de un gradiente de velocidad de flujo en la materia. Todas las viscosidades en cuestión en el presente documento corresponden a un tamaño de viscosidad dinámica que se mide, de manera en sí misma conocida, a 25°C. La viscosidad se mide generalmente con la ayuda de un viscosímetro BROOKFIELD.

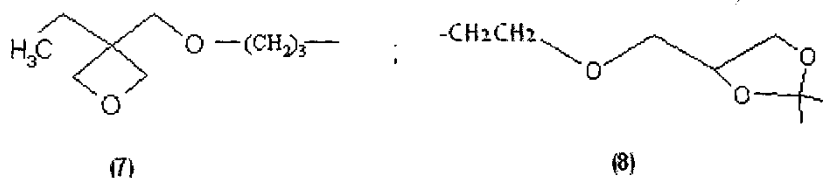
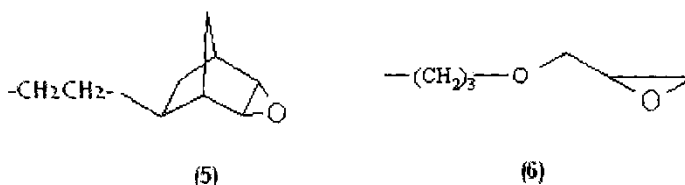
Cuando se trata de poliorganosiloxanos cíclicos, estos están constituidos de unidades (X) que pueden ser, por ejemplo, del tipo dialquilsiloxi o alquilarilsiloxi. Estos poliorganosiloxanos cíclicos presentan una viscosidad del orden de 1 a 5000 mPa.s.

5 Según otro modo de realización de la invención, el compuesto organosiliciado D es un silano que comprende un sustituyente orgánico que comprende al menos una función reactiva G seleccionada entre el grupo constituido por las funciones: oxirano, alquencilétero, oxetano, dioxolano, (met)acrilato y carbonato, y preferentemente seleccionada entre el grupo constituido por las funciones epoxi y dioxolano.

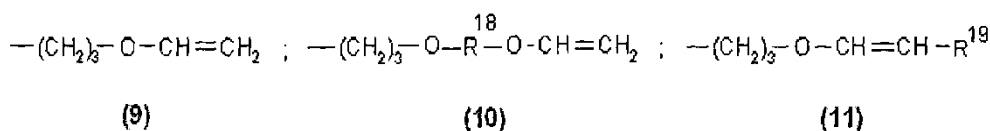
10 Preferentemente, la función reactiva G del compuesto organosiliciado D se selecciona entre los grupos (1) a (11) siguientes:



15



20



fórmulas en las que:

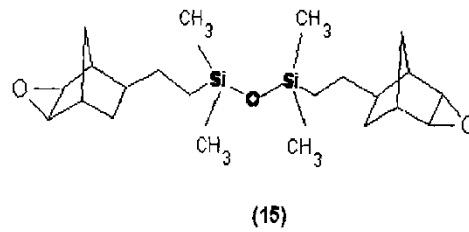
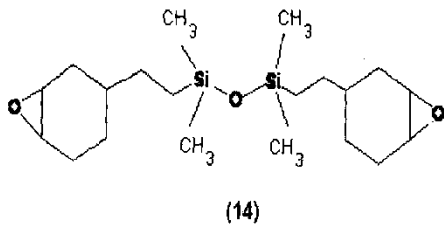
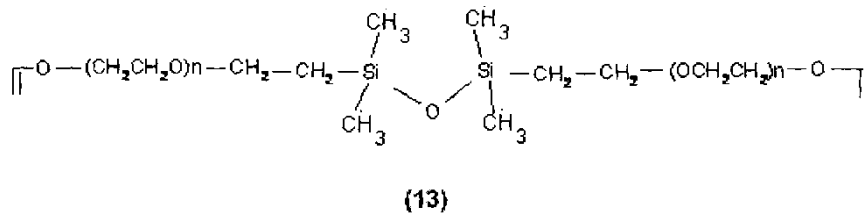
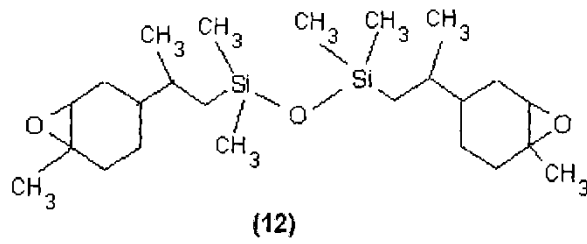
25 * R¹⁸ representa:

- un radical alquileo lineal o ramificado de C₁-C₁₂, eventualmente sustituido, o

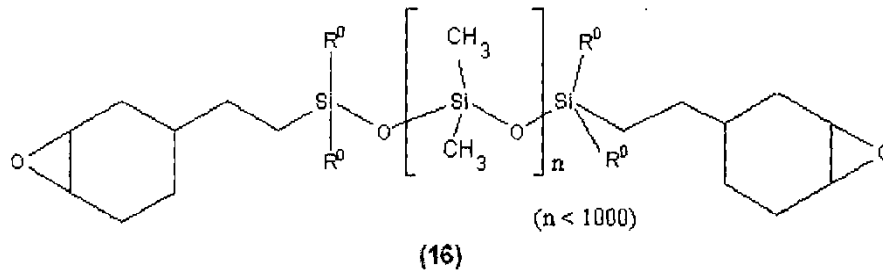
30 - un radical arileno de C₅-C₁₂, preferentemente fenileno, eventualmente sustituido, preferiblemente con uno a tres grupos alquilo de C₁-C₆, y

* R₁₉ representa un radical alquilo lineal o ramificado de C₁-C₆.

35 Cuando el compuesto organosiliciado D es un poliorganosiloxano, éste se selecciona preferentemente entre el grupo constituido por los compuestos (12) a (24) siguientes:

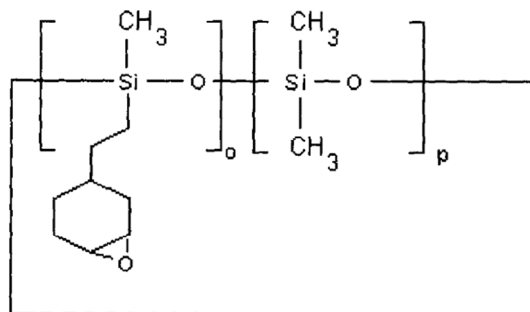


5



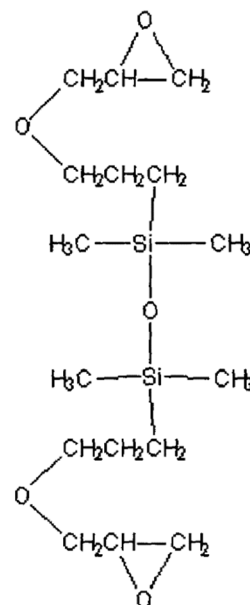
fórmulas en las que R^0 es un grupo alquilo de C_1 a C_{20} y preferentemente un grupo metilo.

10

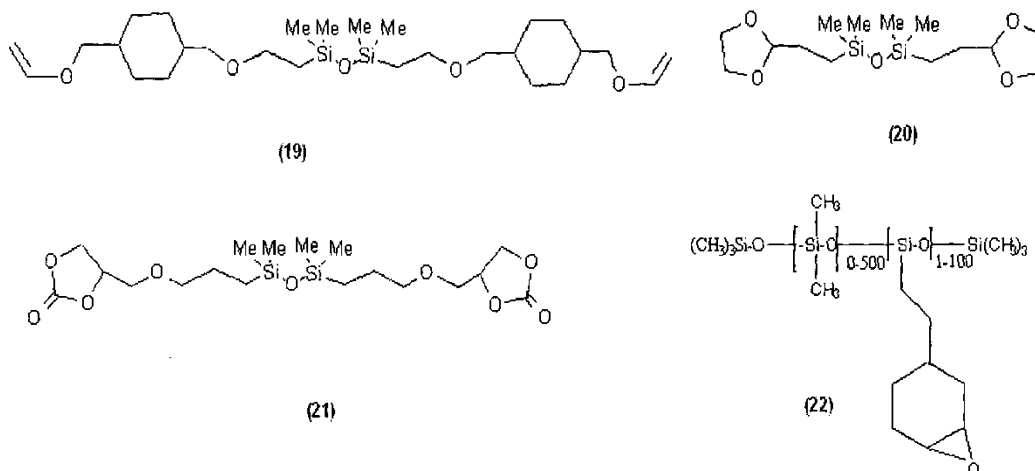


o y p son unos números enteros, la suma $o+p < 10$ y el símbolo o es > 1

(17)

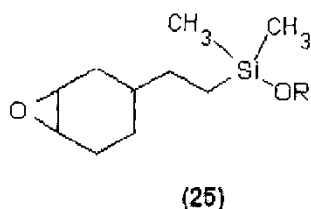


(18)



5 fórmulas en las que los símbolos Me significan un grupo metilo

Cuando el compuesto organosiliciado D es un silano, es preferentemente el silano siguiente:



10 Con R = grupo alquilo de C₁ a C₁₀

15 El monómero, oligómero o polímero H con grupos organofuncionales de especie acrilato posee por ejemplo unas funciones acrilatos epoxidados, acrilato-glicero-poliéster, acrilatos multifuncionales, acrilato-uretanos, acrilato-poliésteres, poliéster insaturado, acrilato-poliésteres o acrilato-acríticos.

20 Estas especies acrílicas, eventualmente en mezcla, se seleccionan preferentemente entre las especies siguientes: triacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de tripropilenglicol, glicidilpropil triacrilato, pentaeritritol triacrilato, trimetilolpropano etoxilatetriacrilato, bisfenol-A etoxilato diacrilato, tripropilenglicol diacrilato, trietilenglicol diacrilato, tetraetilenglicoldiacrilato, poliésteres acrilatos, poliésteres acrilatos (por ejemplo el producto Ebecryl 810 de la compañía Cytec), y epoxi acrilatos (por ejemplo el producto Ebecryl® 600 de la compañía Cytec).

25 Se recuerda que, en el presente documento, la expresión "acrílico" abarca unos compuestos que comprenden la función de tipo CH₂=CH-(CO)-O- o de tipo CH₂=C(CH₃)-(CO)-O-.

30 El fotosensibilizador E se selecciona entre las moléculas que absorben unas longitudes de ondas diferentes de las absorbidas por el fotoiniciador a fin de permitir así extender su sensibilidad espectral. Su modo de acción es más comúnmente conocido bajo la expresión de "fotosensibilización", que consiste en una transferencia de energía del fotosensibilizador excitado hacia el fotoiniciador. Así, el fotosensibilizador aumenta la fracción de luz absorbida por el iniciador y por lo tanto el rendimiento en fotólisis. De este modo, se genera una mayor cantidad de especies reactivas y, por consiguiente, la polimerización es más rápida. Existe un gran número de fotosensibilizadores bien conocidos por el experto en la materia. Preferentemente, la elección del fotosensibilizador se hará en función de los criterios siguientes:

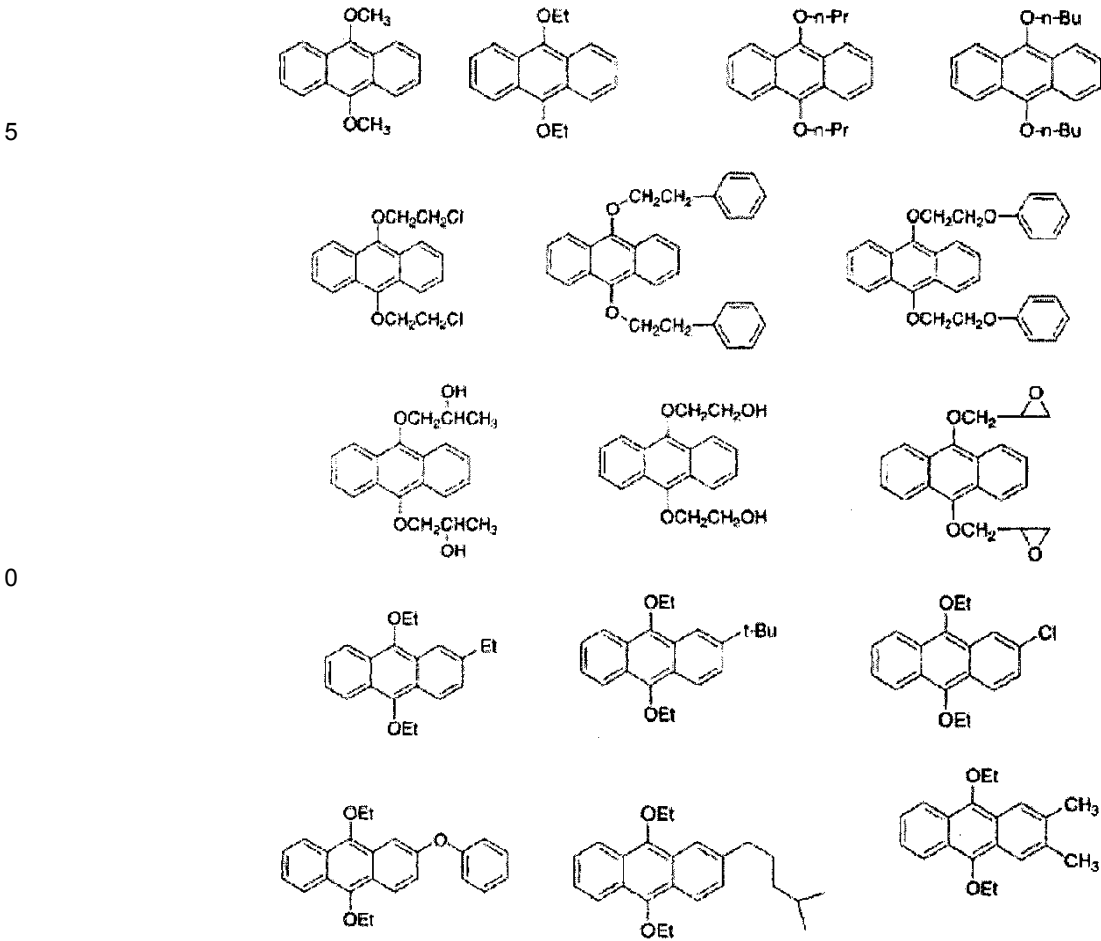
- 35 * la energía de su estado excitado es superior a la del fotoiniciador,
- * su espectro de absorción está en una región en la que las cargas y los pigmentos no absorben, y
- 40 * es inerte químicamente.

Como ejemplo de fotosensibilizador E se puede citar: el antraceno, el pireno, la fenotiazina, la cetona de Michler, las xantonas, las tioxantonas, la benzofenona, la acetofenona, los derivados del carbazol, la fluorenona, la antraquinona, la alcanforquinona o los óxidos de acilfosfina.

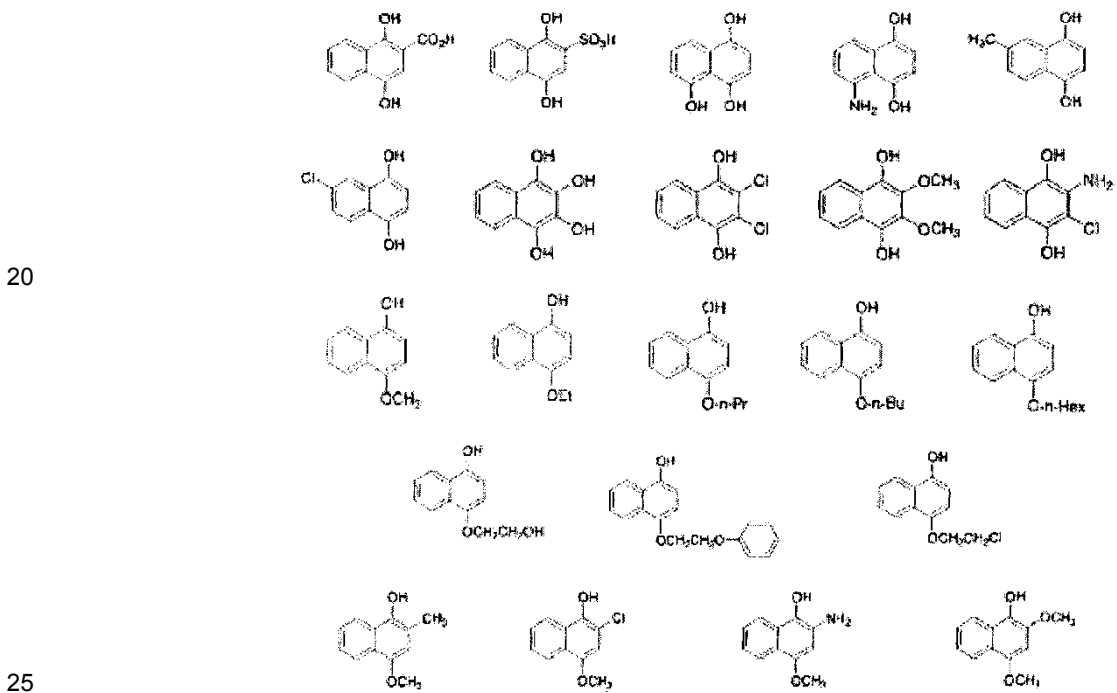
45

En particular, el fotosensibilizador E se puede también seleccionar:

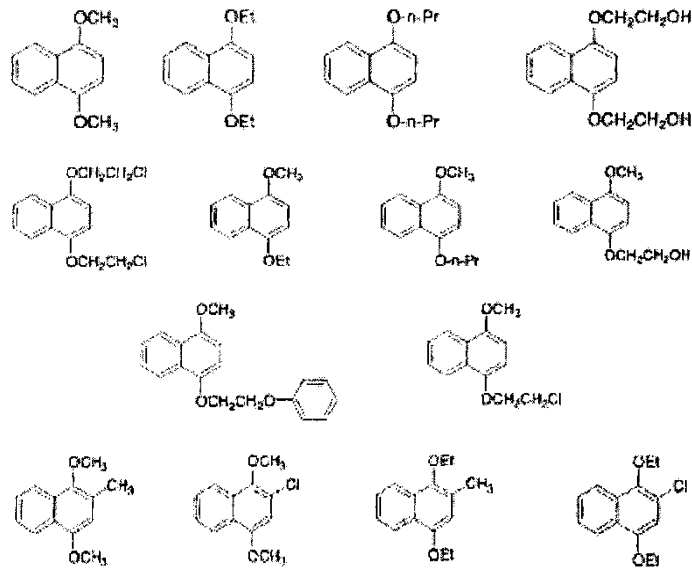
* entre los diéter-antracenos de fórmulas siguientes:



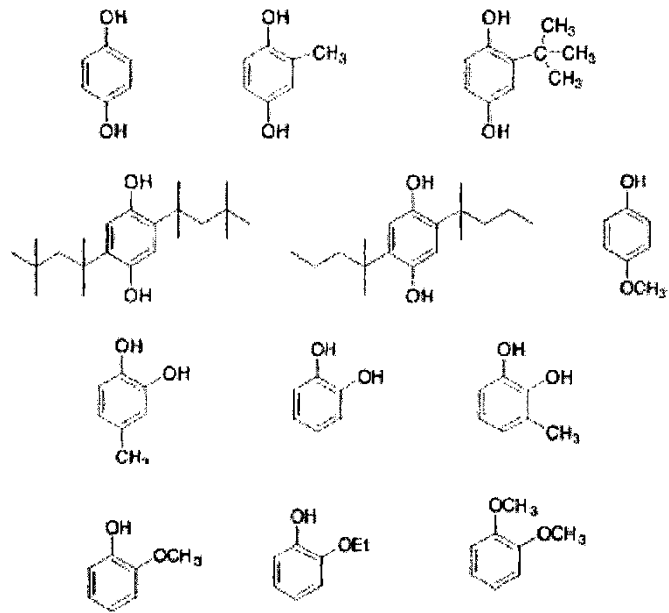
* entre los diéter-naftalenos de fórmulas siguientes:



5



10 * o entre los diéter-bencenos de fórmulas siguientes:



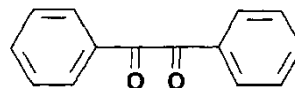
15

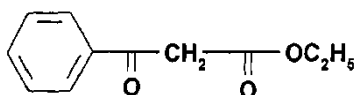
20 Estos fotosensibilizadores se describen en particular en el documento WO-A-2006/073021. Se puede citar también los fotosensibilizadores hidrocarbonados aromáticos de uno o varios núcleos aromáticos sustituidos o no, que tiene una absorción residual de la luz comprendida entre 200 y 500 nm, tales como los de fórmulas (IV) a (XI) y (XIII) a (XXII) descritas de la página 8 a 15 del documento WP-A-00/19966 o también a al menos una de las benzofenonas descritas en la página 4 línea 33 hasta la página 7 línea 12, y página 8 línea 9 hasta línea 13 del documento WO-A-99/05181. A título de ejemplo, se pueden citar los compuestos siguientes:

25

4,4'dimetoxibenzoina;
 2-etilantraquinona;
 1,8-dihidroxi-antraquinona;
 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona;
 2-hidroxi-2-metilpropiofenona;
 4-(2-hidroxietoxi)fenil-(2-hidroxi-2-metilpropil)cetona;
 benzoiacetona;

fenantrenoquinona;
 2-metilantraquinona;
 dibenzoilperóxido;
 benzoina;
 benzaldehído;





2-isopropiltioxantona
4-isopropiltioxantona la alcanforquinona

1-cloro-4-propoxitioxantona
2-4 dietil tioxantona y sus mezclas.

Se pueden utilizar otros fotosensibilizadores. Sin embargo, se pueden utilizar los fotosensibilizadores descritos en los documentos US 4,939,069; US 4,278,751 y US 4,147,552.

5 Se pueden citar también los fotosensibilizadores citados en la solicitud de patente WO-2005 070989 tales como:

* en la familia de las tioxantonas: tioxantona, 2-isopropiltioxantona, 2-clorotioxantona, 2-dodeciltioxantona, 2,4-dietiltioxantona, 2,4-dimetiltioxantona, 1-metoxicarboniltioxantona, 2-etoxicarboniltioxantona, 3-(2-metoxietoxicarbonil)-tioxantona, 4-butoxi-carboniltioxantona, 3-butoxicarbonil-7-metiltioxantona, 1-cloro-4-propoxi-tioxantona, 1-ciano-3-clorotioxantona, 1-etoxicarbonil-3-clorotioxantona, 1-etoxicarbonil-3-etoxitioxantona, 1-etoxicarbonil-3-aminotioxantona, 1-etoxi-carbonil-3-fenilsulfuriltioxantona, 3,4-dij[2-(2-metoxietoxi)etoxicarbonil]tioxantona, 1-etoxicarbonil-3-(1-metil-1-morfolinoetil)-tioxantona, 2-metil-6-dimetoximetiltioxantona, 2-metil-6-(1,1-dimetoxibencil)-tioxantona, 2-morfolinometiltioxantona, 2-metil-6-morfolinometiltioxantona, N-aliltioxantona-3,4-dicarboximida, N-octiltioxantona-3, 4-dicarboximida, N-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-tioxantona-3,4-dicarboximida, 1-fenoxitioxantona, 6-etoxicarbonil-2-metoxitioxantona, 6-etoxi-carbonil-2-metiltioxantona, 1,3-dimetil-2-hidroxi-9H-tioxanten-9-one-2-etilhexilo éter, tioxantona-2-polietilenglicol éster, cloruro de 2-hidroxi-3-(3,4-dimetil-9-oxo-9H-tioxanton-2-iloxi)-N,N,N-trimetil-1-propanaminio;

* en la familia de las benzofenonas: benzofenona, 4-fenilbenzofenona, 4-metoxibenzofenona, 4,4'-dimetoxibenzofenona, 4,4'-dimetilbenzofenona, 4,4'-diclorobenzofenona, 4,4'-di-metil-aminobenzofenona, 4,4'-dietilaminobenzofenona, 4-metilbenzofenona, 2,4,6-trimetilbenzofenona, 4-(4-metiltiofenil)-benzofenona, 3,3'-dimetil-4-metoxibenzofenona, metil-2-benzoil benzoato, 4-(2-hidroxi-etiltio)-benzofenona, 4-(4-toliltio)benzofenona, cloruro de 4-benzoil-N,N,N-trimetilbencenometanaminio, cloruro de 2-hidroxi-3-(4-benzoilfenoxi)-N,N,N-trimetil-1-propanaminio monohidrato, 4-(13-acriloil-1,4,7,10,13-pentaóxatridecilo)-benzofenona, cloruro de 4-benzoil-N,N-dimetil-N-[2-(1-oxo-2-propenil)oxi]etilbencenometanaminio;

* en la familia de las 3-acilcumarinas: 3-benzoilcumarina, 3-benzoil-7-metoxicumarina, 3-benzoil-5,7-di(propoxi)cumarina, 3-benzoil-6,8-diclorocumarina, 3-benzoil-6-clorocumarina, 3,3'-carbonil-bis[5,7-di(propoxi)cumarina], 3,3'-carbonil-bis(7-metoxicumarina), 3,3'-carbonil-bis(7-di-etil-aminocumarina), 3-isobutiroilcumarina, 3-benzoil-5,7-dimetoxicumarina, 3-benzoil-5,7-dietoxicumarina, 3-benzoil-5,7-dibutoxi-cumarina, 3-benzoil-5,7-di(metoxietoxi)-cumarina, 3-benzoil-5,7-di(alliloxi)cumarina, 3-benzoil-7-dimetilaminocumarina, 3-benzoil-7-dietilaminocumarina, 3-isobutiroil-7-dimetilaminocumarina, 5,7-dimetoxi-3-(1-naftoil)cumarina, 5,7-dimetoxi-3-(1-naftoil)cumarina, 3-benzoilbenzo-[f]-cumarina, 7-dietilamino-3-tienoilcumarina, 3-(4-cianobenzoil)-5,7-dimetoxicumarina;

* en la familia de las 3-(aroilmetileno)-tiazolinas: 3-metil-2-benzoilmetileno-5-naftotiazolina, 3-metil-2-benzoilmetileno-benzo-tiazolina, 3-etil-2-propionilmetileno-p-naftotiazolina;

* o en la familia de las cetonas: acetofenona, 3-etoxiacetofenona, 4-fenilacetofenona, bencil-2-acetil-naftaleno, 2-naftaldehído, 9,10-antraquinona, 9-fluorenona, di-benzosuberona, xantona, 2,5-bis(4-dietilaminobencilideno)ciclopentanona, α -(para-di-metil-aminobencilideno)cetonas, tales como 2-(4-dimetilaminobencilideno)-indan-1-ona o 3-(4-dimetilamino-fenil)-1-indan-5-il-propenona, 2-benzoil-3-(4-dimetilaminofenil)-2-propen-nitrilo, 3-feniltioftalimida, N-metil-3,5-di(etiltio)ftalimida y N-metil-3,5-di(etiltio)ftalimida.

Otros ejemplos de fotosensibilizador se describen en la patente U.S. nº 6,025,406. El fotosensibilizador, cuando está presente en la composición, se añade en una cantidad del 0,05% al 10% en peso con respecto al peso total de la composición a polimerizar/reticular y preferentemente entre el 0,1 y el 2% en peso con respecto al peso total de la composición a polimerizar/reticular.

Como ejemplo de aditivo Q, se pueden citar unos moduladores de adherencia (resinas o polímeros lineales siliconas que llevan unas funciones vinilo, epoxi, viniléter, hidroxilo, etc.), unos pigmentos, unas cargas minerales tales como, en particular, unas fibras sintéticas (polímeros) o naturales trituradas, carbonato de calcio, talco, arcilla, dióxido de titanio, sílice de precipitación o de combustión; colorantes solubles; inhibidores de oxidación y de corrosión; agentes fungicidas, bactericidas, antimicrobianos; y/o cualquier otro material que no interfiere con la actividad catalítica del iniciador y que no absorbe en el intervalo de longitud de onda seleccionado para la fotoactivación.

La composición R polimerizable y/o reticulable por vía catiónica es utilizable tal cual o en solución en un disolvente orgánico F. Es útil en capa delgada en el campo de los revestimientos anti-adherentes en los materiales celulósicos, las pinturas, así como en capa gruesa para la encapsulación de componentes eléctricos y electrónicos, los revestimientos para textiles, así como para el recubrimiento de fibras ópticas. Es muy particularmente interesante cuando se utiliza tal cual para volver no adherente un material, tal como hojas metálicas, cristal, materiales plásticos

o papel, con otros materiales a los que se adhieren normalmente. La composición según la invención presenta ventajosamente una viscosidad que no supera 5000 mPa.s, preferentemente que no supera 4000 mPa.s a 25°C.

5 La invención tiene por lo tanto también como objetivo un procedimiento para hacer unos artículos no adherentes a superficies a las que se adhieren normalmente, caracterizado por que se aplica entre 0,1 y 5 g por m² de superficie de dicho artículo a recubrir con la composición R según la invención y tal como se ha descrito anteriormente, y se reticula dicha composición por aportación de energía, de la cual al menos una parte o la totalidad se proporciona por vía fotoquímica o por haz de electrones.

10 La superficie del artículo puede sufrir un pre-tratamiento de superficie de tipo Corona o Plasma. Este tratamiento, conocido por el experto en la materia, consiste en una oxidación muy alta de la superficie del material por aplicación de una descarga eléctrica a alta frecuencia sobre la superficie a tratar, lo que conlleva un aumento de la tensión de superficie y mejora así su humectabilidad.

15 Según un modo de realización particular, la operación de reticulación se realiza por radiación UV de longitud de onda del orden de 200 a 400 nanómetros. La duración de la irradiación puede ser corta y es generalmente inferior a 1 segundo y es del orden de algunas centésimas de segundo para los grosores bajos de revestimiento. La reticulación obtenida es excelente, incluso en ausencia de cualquier calentamiento. Por supuesto, un calentamiento entre 25 y 200°C no está excluido de la invención. Por supuesto, se puede ajustar el tiempo de endurecimiento en particular mediante el número de lámparas UV utilizadas, por la duración de exposición a los UV y por la distancia entre la composición y la lámpara UV. Las composiciones R según la invención y sin disolvente, es decir no diluidas, se aplican con la ayuda de dispositivos aptos para depositar, de manera uniforme, bajas cantidades de líquidos. Para ello, se puede utilizar por ejemplo el dispositivo denominado "Helio glissant" que comprende en particular dos cilindros superpuestos: la función del cilindro colocado más abajo, que se sumerge en el tanque de recubrimiento en el que se encuentra la composición, es impregnar una capa muy delgada el cilindro colocado más arriba. La función de este último es entonces depositar sobre el soporte, por ejemplo un soporte de papel, las cantidades deseadas de la composición de la cual está impregnado. Tal dosificación se obtiene por ajuste de la velocidad respectiva de los dos cilindros que giran en el sentido inverso el uno del otro.

20 25 30 Las cantidades de composiciones depositadas sobre los soportes son variables y se escalonan lo más frecuentemente entre 0,1 y 5 g/m² de superficie tratada. Estas cantidades dependen de la naturaleza de los soportes y de las propiedades antiadherentes buscadas. Generalmente están comprendidas entre 0,5 y 1,5 g/m² para unos soportes no porosos.

35 40 La composición R polimerizable y/o reticuable por vía catiónica de la invención puede también ser utilizada en capa más gruesa (> 5 micrómetros), como barniz de tropicalización ("comformal coating"), barniz cuya función es aislar eléctricamente los componentes y los circuitos de un ensamblaje, así como mantenerlos protegidos del entorno exterior y de los factores mecánicos que pueden comprometer el rendimiento del conjunto. Dicha composición puede entonces ser aplicada por pulverización o por inmersión, o también por cepillado; los grosores de los revestimientos así formados dependen del modo de aplicación seleccionado y varían generalmente de 5 micrómetros a algunas décimas de milímetros; puede ser necesaria, en algunos casos, una etapa de polimerización ulterior; ésta se puede llevar a cabo mediante un tratamiento térmico.

45 La presente invención tiene también por objeto una película o revestimiento obtenido a partir de la reticulación de la composición R según la invención y tal como se ha definido anteriormente por vía térmica o actínica.

50 Otro objeto de la invención consiste en un artículo del cual al menos una superficie está revestida con una película o con un revestimiento obtenido según el procedimiento según la invención y tal como se ha definido anteriormente. Se tratará, por ejemplo, de artículos (hojas por ejemplo) constituidos de un material sólido (metal, cristal, material plástico, papel, etc.) del cual al menos una superficie está revestida con la composición R anteriormente descrita y reticulada por vía térmica o actínica.

55 Finalmente, el último objeto de la invención consiste en un soporte u objeto del cual una superficie al menos está revestida con una película o con un revestimiento según la invención y tal como se ha definido anteriormente.

Los siguientes ejemplos son dados a título ilustrativo. Permitirán en particular comprender mejor la invención, para hacer destacar todas sus ventajas y entrever algunas de sus variantes de realización.

Ejemplos

60 1) Síntesis del fotoiniciador [(C₁₂H₂₅)-Ph-I-Ph(C₁₂H₂₅)]⁺: B[C₆F₅]₄ y preparación de una composición útil como fotoiniciador catiónico según la invención

65 En un matraz de 1 litro equipado de una agitación mecánica, de un refrigerante de agua y de un embudo de goteo, se carga el dodecibenceno (100 g; 0,45 mol), el yodato de potasio (43,5g; 0,203 mol), el ácido acético (199,6g) y el anhídrido acético (59,5 g). La mezcla se agita y se enfría en un baño de hielo a 0°C. Se carga una mezcla de ácido

sulfúrico (59,8 g) y de ácido acético (39,86 g) en el embudo de goteo. Se añade en 25 minutos esta mezcla a la masa de reacción. Se deja volver después la mezcla hasta temperatura ambiente (20°C), después se deja 18 horas bajo agitación a temperatura ambiente. Se añade después agua (750 ml), después se extrae la masa de reacción por tres fracciones de éter (3x350 ml). Las fases eteradas se reúnen y después se evaporan bajo presión reducida.

5 El concentrado se recoge mediante una solución saturada de cloruro de sodio (540ml), después la mezcla se enfría en un baño de hielo durante dos horas. Se recupera el producto por filtración sobre vidrio sinterizado n°4. Se recristaliza el sólido después dos veces en acetona y se recupera el cloruro de bisdodecilfenilyodonio por filtración. Se extraen 13,05 g del compuesto anterior y 14,36 g de tetrakis(pentafluorobenceno)borato de potasio y 160 g de metanol y se agita durante media hora a temperatura ambiente protegido de la luz. Se deja 12 horas en reposo y se filtra y desvolatiliza a 60°C bajo 0,8 bar.

El producto A1 obtenido es un aceite, es decir 25,8 g. Este fotoiniciador se mezcla después en un alcohol de Guerbet para obtener una composición útil como fotoiniciador catiónico según la invención.

15 2) Síntesis del fotoiniciador $[(C_nH_{2n+1})-Ph-I-Ph(C_nH_{2n+1})]^+; B[C_6F_5]_4$ n=10-13 y preparación de una composición útil como fotoiniciador catiónico según la invención

En un matraz de 1 litro equipado de una agitación mecánica, de un refrigerante de agua y de un embudo de goteo, se carga un corte de alquil(C₁₀-C₁₃)benzeno (100g) el yodato de potasio (43,5 g; 0,203 mol), el ácido acético (199,6 g) y el anhídrido acético (59,5 g). La mezcla se agita y se enfría en un baño de hielo a 0°C. Se carga una mezcla de ácido sulfúrico (59,8 g) y de ácido acético (39,86 g) en el embudo de goteo. Se añade en 25 minutos esta mezcla a la masa de reacción. Se deja volver después la mezcla hasta temperatura ambiente, después se deja 18 horas bajo agitación a temperatura ambiente. Se añade después 750 ml de agua y después se extrae la masa de reacción por tres fracciones de éter (3x350 ml). Las fases eteradas se reúnen y después se evaporan bajo presión reducida. Se recoge el concentrado por una solución al 10% de sodio tetrakis(pentafluorobenceno)borato (1500 ml), después se deja reaccionar protegido de la luz bajo agitación lenta durante doce horas. Se extrae la masa de reacción mediante tres fracciones de éter (3x350 ml).

Las fases eteradas se reúnen y después se evaporan bajo presión reducida.

30 Se obtiene el producto A2 que es un aceite (225,3g).

El análisis RMN muestra una distribución de C₁₀-C₁₃ de alquilbenzeno con una mezcla de tres productos (63%, 20% y 17% en peso) que se diferencian por su parte catiónica. Este fotoiniciador se mezcla después en un alcohol de Guerbet para obtener una composición útil como fotoiniciador catiónico según la invención.

35 3) Procedimiento de preparación según la invención: Síntesis del fotoiniciador $[(C_nH_{2n+1})-Ph-I-Ph(C_nH_{2n+1})]^+; B[C_6F_5]_4$ n=10-13 directamente en un alcohol de Guerbet:

40 Las manipulaciones (Ensayos 1, 2 y 3) se realizan en un matraz de tres bocas equipado de un refrigerante, de un embudo de goteo y de una sonda termométrica según el protocolo siguiente (las cantidades respectivas de los constituyentes se mencionan en las Tablas 1 y 2:

45 * se carga una cantidad de yoduro de bis(C₁₀₋₁₃)alquilfenilyodonio y después el alcohol de Guerbet ISOFOL® 20 (Octildodecanol) seguido de una agitación mecánica (510 rpm),

* se calienta a 65°C y se espera la solubilización total del yoduro de bis(C₁₀₋₁₃)alquilfenilyodonio,

50 * se vierte la solución acuosa de tetrakis(pentafluorofenil)borato de sodio,

* se deja bajo agitación durante 4h a 65°C,

55 * se transfiere la mezcla en un embudo de decantación y después de volver a temperatura ambiente (en una duración de 24h), se separan las fases,

* la fase orgánica se lava 3 veces con 100 g de agua desionizada,

* se desvolatiliza la fase orgánica: durante 4h, a 70°C, bajo presión reducida a 5 mbares con el fin de obtener la composición útil como fotoiniciador catiónico según la invención.

60 Tabla 1: Preparación de composiciones útiles como fotoiniciador catiónico (20% másico de sal de yodonio en el alcohol de Guerbet ISOFOL® 20 - Octildodecanol)

	Ensayo 1		Ensayo 2	
	Masa (g)	Cantidad (mol)	Masa (g)	Cantidad (mol)
Alcohol de Guerbet ISOFOL [®] 20 (Octildodecanol)	50,09	0,168	50,02	0,168
yoduro de bis(C10-13)alquilfenilyodonio	7,18	$9,84 \cdot 10^{-3}$	7,11	$9,74 \cdot 10^{-3}$
Solución acuosa al 10,4% másico de tetrakis(pentafluorofenil)borato de sodio	74,5	$11,04 \cdot 10^{-3}$	-	-
Solución acuosa al 4,6% másico de tetrakis(pentafluorofenil)borato de sodio	-	-	155,09	$10,16 \cdot 10^{-3}$

Tabla 2: Preparación de una composición útil como fotoiniciador catiónico (50% másico de sal de yodonio en el alcohol de Guerbet ISOFOL[®] 20 - Octildodecanol).

Ensayo 3		
	Masa (g)	Cantidad (mol)
Alcohol de Guerbet ISOFOL [®] 20 (Octildodecanol)	15,02	0,050
yoduro de bis(C10-13)alquilfenilyodonio	7,11	$9,74 \cdot 10^{-3}$
Solución acuosa al 10,4% másico de tetrakis(pentafluorofenil)borato de sodio	74,5	$11,04 \cdot 10^{-3}$

5

4) Reactividad en masa bajo radiación ultravioleta:

Se preparan unas composiciones polimerizables y/o reticulable como se detalla en la Tabla 4 siguiente con los componentes descritos en la Tabla 3 siguiente:

10

Tabla 3: Estructuras de los diferentes productos utilizados en los ensayos.

	Constituyentes	Estructuras químicas
A2	Sal de yodonio (invención)	
A-comp.	Sal de yodonio (comparativo)	
D1	Aceite polidimetilsiloxano funcionalizado epoxi en la cadena 2	<p>con n=80 y m=7</p>
D2	Aceite polidimetilsiloxano funcionalizado epoxi en la cadena 2	<p>con n=200 y m=2,5</p>
C	Aceite silicona funcionalizado hidroxilo en la cadena (comparativo disolvente/donador de hidrógeno)	<p>con n=9 y m=4</p>
F	Isopropanol (comparativo disolvente/donador de hidrógeno)	CH ₃ -CH(OH)-CH ₃

I1	Butiloctanol (Guerbet C ₁₂)	$\begin{array}{c} \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \\ \\ \text{H}_{2n-3}\text{C}_{n-2}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array} \text{ con } n=6$
I2	Octildodecanol (Guerbet C ₂₀) (invención disolvente/donador de hidrógeno)	$\begin{array}{c} \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \\ \\ \text{H}_{2n-3}\text{C}_{n-2}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array} \text{ con } n=10$

Después, se coloca 1,4 g de cada composición en una cuba de polimetacrilato de metilo (PMMA). Se sumerge en esta cuba una aguja vibrante (frecuencia de 100 Hz) hasta 2 mm de profundidad. La reacción de polimerización se inicia cuando el fondo de la cuba se somete a una radiación UV por medio de una fibra óptica. La polimerización avanza, la viscosidad del medio aumenta hasta obtener un gel. Este aumento de viscosidad induce una resistencia a la vibración de la aguja. Esto conlleva una diferencia de potencial que permite determinar el tiempo de gel. Las mezclas efectuadas utilizan una cantidad equimolar de sal de yodonio A2 (invención) o de otra sal de yodinio A-comp. (comparativo) es decir 0,088 mmol para 20 g del sistema con polimerización UV (compuestos organosiliciados) que es o bien una mezcla de los componentes D1 y D2, o bien el componente D1 solo. Esto permite por lo tanto una comparación directa de la eficacia de las composiciones ensayadas como fotoiniciador.

Tabla 4. Medición de los tiempos de gels de las composiciones reticuladas bajo una lámpara UV.

n° Ensayo	Masa (g) en la composición					Composición en % en peso					Potencia de la lámpara UV (W/cm ²)	Tiempo de gel (s)	
	A2 (invención) (g)	A-comp. (g)	D1 (g)	D2 (g)	Donador de hidrógeno/ disolvente	(g)	A2	A-comp.	D1	D2			Donador de hidrógeno/ disolvente
4	0,11	0	19	1	-	0,00	0,56	0,00	94,46	4,97	0	3,4	0,60
5	0	0,09	19	1	-	0,00	0,00	0,45	94,58	4,98	0	3,4	0,65
6	0,11	0	19	1	I2	0,05	0,56	0,00	94,24	4,96	0,24	3,4	0,54
7	0	0,09	19	1	I2	0,05	0,00	0,45	94,24	4,96	0,24	3,4	Sal de yodonio insoluble, ningún gel obtenido
8	0	0,09	19	1	F	0,41	0,00	0,44	92,70	4,88	1,99	3,4	0,81
9	0,11	0	20	0	-	0,00	0,56	0,00	99,44	0,00	0	7,5	0,68
10	0,11	0	20	0	F	0,41	0,55	0,00	97,45	0,00	2,00	7,5	1,3
11	0,11	0	20	0	C	0,48	0,55	0,00	97,11	0,00	2,34	7,5	1

El ensayo nº 6 muestra que la utilización de una composición fotoiniciador según la invención que contiene el 70% en peso de sal de yodonio A2 y el 30% en peso de un alcohol de Guerbet (I2, octildodecanol) con respecto al peso total de la composición fotoiniciador permite mejorar muy sustancialmente la reactividad (tiempo de gel = 0,54 s) del sistema. La mejora es notable (mejora del 33%) cuando se compara con los resultados obtenidos con el fotoiniciador A-comp. En solución en isopropanol (F) (ensayo nº 8, tiempo de gel = 0,81 s) que es el sistema de referencia utilizado en la fotoreticulación de las composiciones siliconas.

El ensayo nº 7, sal de yodonio A-comp. en un disolvente de Guerbet I2 no permite endurecer (reticular) el sistema reactivo D1+D2. La sal de yodonio A-comp. presentaba un problema de insolubilidad en el alcohol de Guerbet y el sistema resultante no era activo para polimerizar D1+D2.

5) Estabilidad de las composiciones de fotoiniciadores que utilizan los diversos disolventes

La tabla 5 siguiente resume los ensayos de estabilidad al envejecimiento de las composiciones fotoiniciadoras obtenidas mezclando del 40 al 50% en peso másico de fotoiniciador A2 en diferentes alcoholes de Guerbet (I1 y I2). El envejecimiento se acelera por aplicación de una temperatura de 60°C durante 15 días.

Tabla 5: estabilidad al envejecimiento de las composiciones fotoiniciadoras según la invención.

Nº ensayo	Disolvente	Solución después de 1 día	Solución después de 15 días a 60°C
12	I1	Clara, líquida	Clara, líquida
13	I2	Clara, líquida	Clara, líquida

Los ensayos 12 y 13 muestran que las composiciones fotoiniciadoras según la invención siguen siendo homogéneas y estables al envejecimiento.

6) Estabilización de la composición fotoiniciadora

A una composición fotoiniciadora que contiene el 70% másico de sal de yodonio A2 y el 30% másico de un alcohol de Guerbet de C₂₀ (I2) se añade una cantidad variable de un estabilizante (Tinuvin® 292 de la compañía CIBA que es una mezcla de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-sebacato y de 1-(metil)-8-(1,2,2,6,6-piperidinil)-sebacato).

Estas diferentes composiciones se almacenan a 20, 40 y 60°C. Se efectúan unas mediciones de pH (0,175g de la composición de fotoiniciador en 15 g de isopropanol). El pH-metro utilizado (SCHOTT, CG825) está provisto de un electrodo de vidrio (SCHOTT Instruments, N52A) que está calibrado antes de cada serie de medición con unas soluciones tampones de pH=4 y pH=7. Los valores de pH son anotados después de 5 minutos de reposo de las soluciones consecutivas a una agitación de 3 minutos por barra imantada.

Tabla 6: Estabilidad al envejecimiento de las composiciones de fotoiniciadores según la invención

Nº Ensayo	Estabilizante (ppm)	Temperatura de almacenamiento (°C)	pH inicial	pH después de 1 semana de almacenamiento	pH después de 4 semanas de almacenamiento	pH después de 8 semanas de almacenamiento
14	0	20	5,67	5,88	6,28	5,60
15	0	40	5,67	5,91	6,19	6,08
16	0	60	5,67	5,81	3,21	2,83
17	1007	20	6,35	6,08	6,24	5,87
18	1007	40	6,35	5,90	5,97	5,64
19	1007	60	6,35	5,61	5,36	3,58
20	4941	20	6,89	6,52	6,44	6,14
21	4941	40	6,89	6,19	5,96	5,80
22	4941	60	6,89	5,75	5,25	4,53

Los ensayos nº 19 y 22 muestran que la adición de un estabilizante en una composición de fotoiniciador según la invención permite estabilizar el pH durante un almacenamiento en un largo tiempo. Un valor de pH demasiado bajo (inferior a 4) hace la solución inutilizable en los sistemas catiónicos reactivos bajo UV.

7) Preparación de revestimientos anti-adhesivos

Las composiciones presentadas en la tabla 7 (cantidades dadas en parte en peso) siguiente, se evalúan por aplicación sobre dos soportes diferentes, a razón de 1,0 g/m² a una velocidad de 200 m/min. por medio de un sistema de transferencia por rodillos. La reticulación se efectúa bajo una lámpara UV (potencia de la lámpara 240 W/cm, H⁺, Fusion). Antes del recubrimiento, el soporte sufre un tratamiento corona (1000 W). Se mide el agarre de los revestimientos evaluados por un ensayo de "rub-off" y los "extraíbles de silicona". Los resultados son buenos y comparables para el conjunto de las muestras (ensayos 23 a 34). Las fuerzas de despegado del adhesivo de

ES 2 620 015 T3

referencia TESA® 7475 aplicado 15 minutos después del paso bajo lámpara UV son medidas según las normas Finat 3 y Finat 10 y por envejecimiento acelerado de 7 días a 70°C bajo presión de 70 g/cm². Estas fuerzas de despegado son obtenidas por separación a 180° a una velocidad de 330 mm/min.

- 5 Las mezclas efectuadas utilizan una cantidad equimolar de sales de yodonio A2 o A-comp. (0,44 mol para 100 g de compuestos organosiliciados reticulables por vía catiónica = mezcla D1+D2) y permiten por lo tanto una comparación directa de las composiciones de fotoiniciadores.

Tabla 7: propiedades anti-adhesivas

N° ensayo	Tipo de soporte	Siliconas reactivas		Sales de yodonio		Donadores de hidrógeno/disolventes			Fuerzas de despegado del adhesivo (ref. TESA® 7475)		
		D1 p/p	D2 p/p	A2 p/p	A-comp. p/p	I2 Guerbet en C ₂₀ p/p	F Isopropanol Comparativo p/p	I1 Guerbet en C ₁₂ p/p	Norma FINAT-3 20h a 25°C (cN/cm)	Norma FINAT-10 20h a 70°C (cN/cm)	7j a 70°C (cN/cm)
23	PET	95	5	0,574					2,2	8,3	19,3
24	PET	95	5	0,574		1,25			1,9	5,8	14,6
25	PET	95	5	0,574		3,25			2,1	7,9	20,9
26	PET	95	5		0,45		2,05		2,3	7,2	16,6
27	PET	95	5		0,45	1,245	2,05		2,2	6,4	16,2
28	PET	95	5		0,45	3,25	2,05		2,5	6,9	17,6
29	PP	95	5		0,45		2,05		2,6	4,1	7
30	PP	95	5	0,6				0,255	2,5	4,7	8,8
31	PP	95	5	0,6				1,4	2,4	3,7	6,2
32	PP	95	5	0,6		0,255			2,7	4,7	6,9
33	PP	95	5	0,6		1,4			2,6	4,1	6,9
34*	PP	95	5	0,6		0,255			2,6	4,7	8,4

ES 2 620 015 T3

Las cantidades se dan en parte en peso (p/p). Los componentes D1, D2, A2, A-comp., I2, I1 y F son descritos en la tabla 3.

PET = soporte de polietileno tereftalato 6040 de Toray en 30 μm .

PP = soporte de polipropileno CR30 de UCB en 30 μm .

* La composición de fotoiniciador utilizada para el ensayo 34 contiene 1000 ppm de estabilizante Tinuvin® 292.

10 Los ensayos muestran que las composiciones de fotocebadores según la invención permiten obtener buenos valores de despegado del adhesivo ("release") y son explotables en un plano industrial.

8) Impacto sobre el olor del producto final y durante el recubrimiento

15 Se han evaluado numerosos recubrimientos presentados anteriormente según el método siguiente: 0,5 m² de soporte se recuperan a la salida de máquina, inmediatamente después del recubrimiento y de la insolación por lámparas UV. Esta muestra se coloca en una confitera limpia de 1 litro y herméticamente cerrada. Después de 24h, un panel de cuatro personas evalúa a ciegas la intensidad del olor percibido en esta confitera.

20 Los recubrimientos se han realizado como se ha presentado anteriormente. Según los ensayos, el soporte ha sido objeto o no de un tratamiento de corona (1000 W) antes del recubrimiento de la composición. Se añaden las notas de 0 a 5 dadas por los experimentadores. Así, el valor más bajo corresponde al olor menos pronunciado y a la inversa para la nota más elevada.

25 Tabla 8: evaluación del olor de los recubrimientos

N° ensayo	Soporte	Tratamiento de Corona	Siliconas reactivas		Sales de yodonio		Donadores de hidrógeno/disolventes			Evaluación del olor
			D1	D2	A2	A-comp	I2	F	I1	
35 (Inv.)	PP	No	95	5	0,6	-	-	-	-	12
36 (Inv.)	PP	No	95	5	0,6	-	0,25	-	-	12
37 (Inv.)	PP	No	95	5	0,6	-	1,4	-	-	4
38 (Comp.)	PP	No	95	5	-	0,45	-	2,05	-	17
39 (Comp.)	PP	Sí	95	5	-	0,45	-	2,05	-	16
40 (Inv.)	PP	Sí	95	5	0,6	-	-	-	0,255	10
41 (Inv.)	PP	Sí	95	5	0,6	-	-	-	1,4	10
42 (Inv.)	PP	Sí	95	5	0,6	-	0,26	-	-	11
43 (Inv.)	PP	Sí	95	5	0,6	-	1,4	-	-	7
44 (Inv.)	PP	Sí	95	5	0,6	-	0,26	-	-	11

Las cantidades se dan en partes en peso. Los componentes D1, D2, A2, A-comp., I2, I1 y F son tales como se han descrito en la tabla 3.

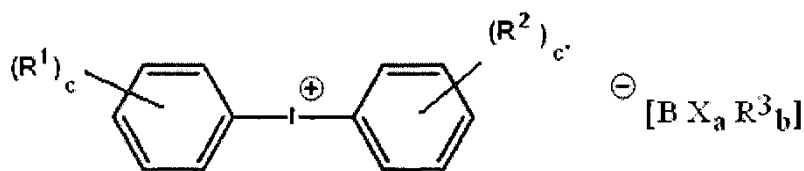
30 Los ensayos según la invención (Inv.) presentan un olor más débil que los ensayos comparativos n° 38 y 39 que utilizan el fotoiniciador A-comp. en el isopropanol, que una sal de yodonio ampliamente utilizada en la industria del revestimiento por vía catiónica. Se observa también que los mejores resultados (ensayos 37 y 43) se han obtenido cuando la composición de fotoiniciador según la invención contiene un 30% en peso de la sal de yodonio A2 y un 70% en peso de disolvente de Guerbet I2.

Además, las composiciones según la invención no presentan los riesgos relacionados con los puntos de inflamación: I1 (punto de inflamación = 120°C) y I2 (punto de inflamación = 180°C), mientras que para el isopropanol (punto de inflamación = 35°C).

REIVINDICACIONES

1. Composición P que comprende:

5 1) al menos una sal de yodonio A de fórmula (I)' siguiente:



(I)'

en la que:

10 - los símbolos R^1 y R^2 son idénticos o diferentes, y representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 10 a 30 átomos de carbono y preferentemente de 10 a 20 átomos de carbono, aún más preferiblemente de 10 a 15 átomos de carbono, aún más preferiblemente de 10 a 13 átomos de carbono y aún más preferiblemente 12 átomos de carbono,

15 - a y b son unos números enteros tales como $0 \leq a \leq 3$, $1 \leq b \leq 4$ y $a + b = 4$,

- c y c' son unos números enteros, idénticos o diferentes, que van de 1 a 5 y preferentemente c y c' son iguales a 1.

- los símbolos X, idénticos o diferentes, representan:

20 * un átomo de cloro o de flúor con $0 \leq a \leq 3$, o

* una función OH con $0 \leq a \leq 2$, y

25 - los símbolos R^3 , idénticos o diferentes, representan:

* un radical fenilo sustituido por:

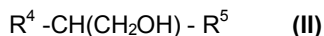
30 - al menos 2 átomos de halógeno, y preferentemente por al menos 2 átomos de flúor, o

- al menos un grupo electroattractor seleccionado del grupo constituido por: $-\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$,

$-(\text{CO})-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $-\text{O}-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ y $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, con n siendo un número entero de 1 a 20, o

35 * un radical arilo que contiene al menos dos núcleos aromáticos tal como bifenilo, naftilo, eventualmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, en particular un átomo de flúor o un grupo electroattractor tal como: $-\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $-(\text{CO})-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $-\text{O}-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ y $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, con n siendo un número entero de 1 a 20,

40 2) al menos un donador de hidrógeno B seleccionado del grupo constituido por los alcoholes de Guerbet de fórmula (II) siguiente:



en la que:

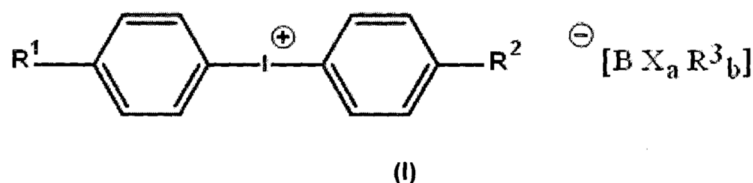
45 - los símbolos R^4 y R^5 son idénticos o diferentes, y representan cada uno un radical alquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, y

50 - con la condición suplementaria que el número total de átomos de carbono de dicho alcohol de Guerbet sea de 10 a 20 átomos de carbono, y

3) eventualmente al menos un estabilizante térmico C.

2. Composición P según la reivindicación 1 que comprende:

55 1) al menos una sal de yodonio A de fórmula (I) siguiente:



en la que:

- 5 - los símbolos R^1 y R^2 son idénticos o diferentes, y representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 10 a 30 átomos de carbono y preferentemente de 10 a 20 átomos de carbono, aún más preferiblemente de 10 a 15 átomos de carbono, aún más preferiblemente de 10 a 13 átomos de carbono y aún más preferiblemente 12 átomos de carbono,
- 10 - a y b son unos números enteros tales como $0 \leq a \leq 3$, $1 \leq b \leq 4$ y $a + b = 4$,
- los símbolos X, idénticos o diferentes, representan:
- * un átomo de cloro o de flúor con $0 \leq a \leq 3$, o
- 15 * una función OH con $0 \leq a \leq 2$, y
- los símbolos R^3 , idénticos o diferentes, representan:
- 20 * un radical fenilo sustituido por:
- al menos 2 átomos de halógeno, y preferentemente por al menos 2 átomos de flúor, o
- al menos un grupo electroattractor seleccionado del grupo constituido por: $-CF_3$, $-OCF_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-SO_2-C_nF_{2n+1}$,
- 25 $-(CO)-C_nF_{2n+1}$, $-O-C_nF_{2n+1}$ y $-C_nF_{2n+1}$, con n siendo un número entero de 1 a 20, o
- * un radical arilo que contiene al menos dos núcleos aromáticos tal como bifenilo, naftilo, eventualmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, en particular un átomo de flúor o un grupo electroattractor tal como: $-CF_3$, $-OCF_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-SO_2-C_nF_{2n+1}$, $-(CO)-C_nF_{2n+1}$, $-O-C_nF_{2n+1}$ y C_nF_{2n+1} , con n siendo un número entero de 1 a 20,
- 30

2) al menos un donador de hidrógeno B seleccionado del grupo constituido por los alcoholes de Guerbet de fórmula (II) siguiente:



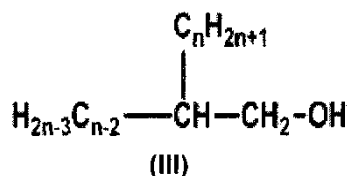
en la que:

- 40 - los símbolos R^4 y R^5 son idénticos o diferentes, y representan cada uno un radical alquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, y
- con la condición suplementaria que el número total de átomos de carbono de dicho alcohol de Guerbet sea de 10 a 20 átomos de carbono, y
- 45 3) eventualmente al menos un estabilizante térmico C.

3. Composición P según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el anión de la sal de yodonio A se selecciona del grupo constituido por los aniones siguientes: $[B(C_6F_5)_4]^-$, $[B(C_6H_3(CF_3)_2)_4]^-$, $[B(C_6H_4OCF_3)_4]^-$, $[B(C_6H_4CF_3)_4]^-$, $[(C_6F_5)_2 B F_2]^-$, $[C_6F_5 B F_3]^-$ y $[B(C_6H_3F_2)_4]^-$ y preferentemente del sub-grupo constituido por los aniones siguientes: $B(C_6F_5)_4^-$ y $[B(C_6H_3(CF_3)_2)_4]^-$.

50

4. Composición P según la reivindicación 1 o 2 en la que el donador de hidrógeno B es un alcohol de Guerbet que tiene la fórmula siguiente:



en la que el símbolo n es un número entero de 6 a 10.

5. Composición P según la reivindicación 1, 2 o 4 en la que el donador de hidrógeno B se selecciona del grupo constituido por los alcoholes de Guerbet siguientes: 2-butil-1-octanol, 2-pentil-1-nonanol, 2-hexildecán-1-ol, 2-octildecán-1-ol, 2-octildodecán-1-ol y sus mezclas.

6. Composición P según la reivindicación 1 o 2 que comprende:

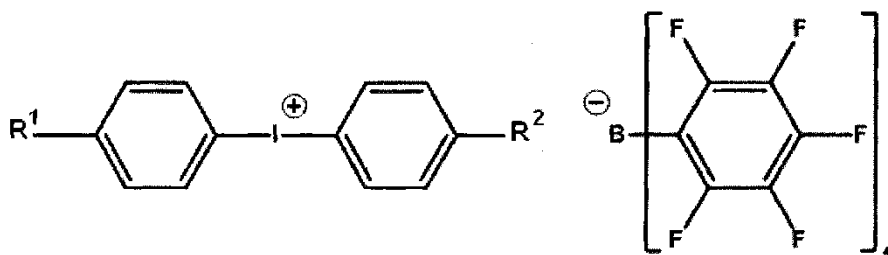
10 a) 1 a 95 partes en peso, preferentemente de 20 a 80 partes en peso con respecto al peso total de la composición P de la o de las sales de yodonio A,

15 b) 5 a 99 partes en peso, preferentemente de 20 a 80 partes en peso con respecto al peso total de la composición P de al menos un donador de hidrógeno B, y

c) 0 a 5 partes en peso con respecto al peso total de la composición P de al menos un estabilizante térmico C.

7. Composición P según la reivindicación 1, 2 o 6 en la que el estabilizante térmico C se selecciona del grupo constituido por: una amina, un compuesto cuya estructura química comprende un grupo estéricamente impedido y una función nitroxilo, un compuesto cuya estructura química comprende un grupo estéricamente impedido y una función fenol, un compuesto orgánico fosforado y sus combinaciones.

8. Composición P según la reivindicación 1, 2 o 6 en la que la sal de yodonio A tiene la fórmula (IV) siguiente:

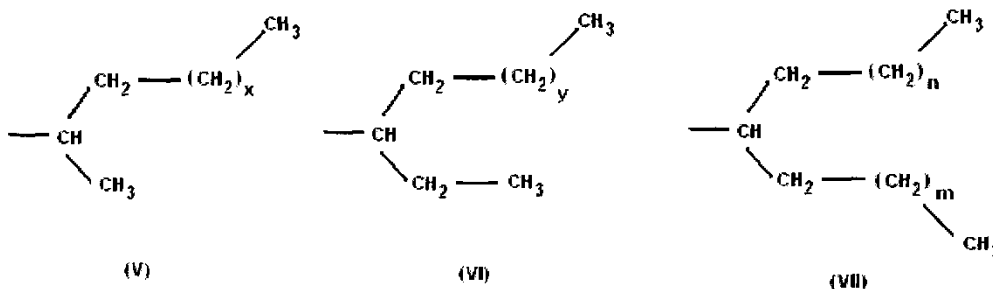


(IV)

25 en la que:

30 - los símbolos R¹ y R² son idénticos o diferentes, y representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 10 a 30 átomos de carbono y preferentemente de 10 a 20 átomos de carbono y aún más preferentemente de 10 a 15 átomos de carbono.

9. Composición P según la reivindicación 1, 2 o 8 en la que los símbolos R¹ y R² son idénticos o diferentes, y representan cada uno un radical alquilo seleccionado del grupo constituido por los radicales siguientes:



35 con:

40 - x un número entero que va de 6 a 16 y preferentemente de 6 a 11,

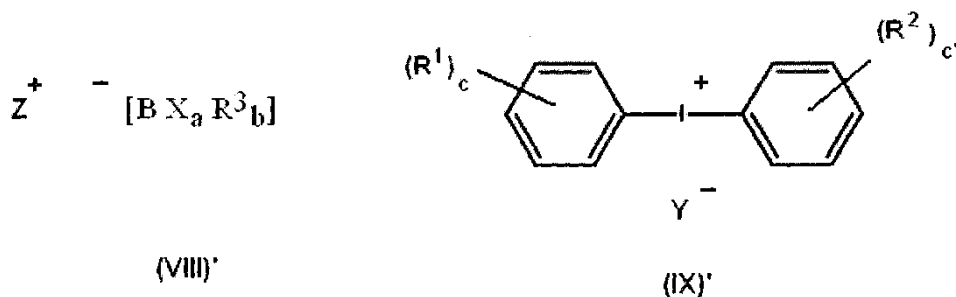
- y un número entero que va de 5 a 15 y preferentemente de 5 a 10, y

45 - n y m son unos números enteros idénticos o diferentes y cuya suma n+m está comprendida entre 5 y 15 (límites incluidos).

10. Utilización de la composición P tal como se ha definido según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores como fotoiniciador catiónico.

5 11. Procedimiento de preparación de la composición P tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 que comprende las etapas siguientes:

a) se preparan unas sales precursoras de fórmula (VIII)' y (IX)' siguientes:



10 fórmulas en las que:

- los símbolos R^1 y R^2 son idénticos o diferentes, y representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 10 a 30 átomos de carbono y preferentemente de 10 a 20 átomos de carbono, aún más preferiblemente de 10 a 15 átomos de carbono,

- a y b son unos números enteros tales como $0 \leq a \leq 3$, $1 \leq b \leq 4$ y $a + b = 4$,

- c y c' son unos números enteros, idénticos o diferentes, que van de 1 a 5 y preferentemente c y c' son iguales a 1,

- los símbolos X, idénticos o diferentes, representan:

* un átomo de cloro o de flúor con $0 \leq a \leq 3$, o

25 * una función OH con $0 \leq a \leq 2$, y

- los símbolos R^3 , idénticos o diferentes, representan:

30 * un radical fenilo sustituido por:

- al menos 2 átomos de halógeno, y preferentemente por al menos 2 átomos de flúor, o

- al menos un grupo electroattractor seleccionado del grupo constituido por: $-\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$,

35 $-(\text{CO})-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $-\text{O}-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ y $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, con n siendo un número entero de 1 a 20, o

* un radical arilo que contiene al menos dos núcleos aromáticos tal como bifenilo, naftilo, eventualmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, en particular un átomo de flúor o un grupo electroattractor tal como: $-\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $-(\text{CO})-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $-\text{O}-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ y $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, con n siendo un número entero de 1 a 20,

40 - el símbolo Z^+ es un catión de un átomo o de un grupo de átomos y preferentemente el símbolo Z^+ es Na^+ , Li^+ o K^+ , y

45 - el símbolo Y^- es un anión de un átomo o un grupo de átomos y preferentemente Y^- es el anión bromuro (Br^-) o yoduro (I^-),

b) se prepara una mezcla nº 1 constituida de una sal precursora de fórmula (VIII) y de agua y una mezcla nº 2 constituida de al menos una sal precursora de fórmula (IX) y de al menos un alcohol Guerbet según la invención y tal como se ha descrito anteriormente,

50 c) en un reactor bajo agitación y eventualmente bajo reflujo, se coloca la mezcla nº 1 o la mezcla nº 2, y preferentemente se sube y mantiene la temperatura del reactor en un intervalo comprendido entre 30 y 80°C y aún más preferiblemente en un intervalo comprendido entre 50 y 80°C

55 d) después se añade, bajo agitación, o bien la mezcla nº 1 cuando en la etapa c) la mezcla nº 2 está presente en el reactor, o bien la mezcla nº 2 cuando en la etapa c) la mezcla nº 1 está presente en el reactor, y preferentemente se

mantiene la temperatura del reactor en un intervalo comprendido entre 30 y 80°C y aún más preferiblemente en un intervalo comprendido entre 50 y 80°C,

e) cuando se termina la reacción, se enfría eventualmente el reactor y se separa la fase orgánica de la fase acuosa,

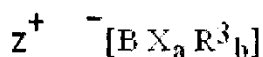
f) eventualmente se lava la fase orgánica con la ayuda de agua,

g) eventualmente se desvolatiliza la fase orgánica, y

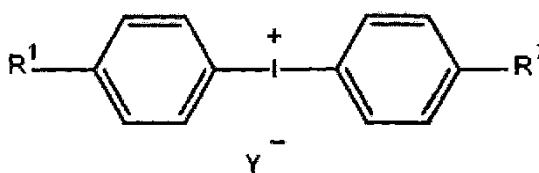
h) se recupera la fase orgánica que es la composición P a la que se añade eventualmente al menos un estabilizante térmico C.

12. Procedimiento de preparación de la composición P tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 que comprende las etapas siguientes:

a) se preparan unas sales precursoras de fórmula (VIII) y (IX) siguientes:



(VIII)



(IX)

Fórmulas en las que:

- los símbolos R^1 y R^2 son idénticos o diferentes, y representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 10 a 30 átomos de carbono y preferentemente de 10 a 20 átomos de carbono, aún más preferiblemente de 10 a 15 átomos de carbono,

- a y b son unos números enteros tales como $0 \leq a \leq 3$, $1 \leq b \leq 4$ y $a + b = 4$,

- los símbolos X, idénticos o diferentes, representan:

* un átomo de cloro o de flúor con $0 \leq a \leq 3$, o

* una función OH con $0 \leq a \leq 2$, y

- los símbolos R^3 , idénticos o diferentes, representan:

* un radical fenilo sustituido por:

- al menos 2 átomos de halógeno, y preferentemente por al menos 2 átomos de flúor, o

- al menos un grupo electroattractor seleccionado del grupo constituido por: $-CF_3$, $-OCF_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-SO_2-C_nF_{2n+}$,

$-(CO)-C_nF_{2n+1}$, $-O-C_nF_{2n+1}$ y $-C_nF_{2n+1}$, con n siendo un número entero de 1 a 20, o

* un radical arilo que contiene al menos dos núcleos aromáticos tal como bifenilo, naftilo, eventualmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, en particular un átomo de flúor o un grupo electroattractor tal como: $-CF_3$, $-OCF_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-SO_2-C_nF_{2n+}$, $-(CO)-C_nF_{2n+1}$, $-O-C_nF_{2n+1}$ y C_nF_{2n+1} , con n siendo un número entero de 1 a 20,

- el símbolo Z^+ es un catión de un átomo o de un grupo de átomos y preferentemente el símbolo Z^+ es Na^+ , Li^+ o K^+ , y

- el símbolo Y^- es un anión de un átomo o un grupo de átomos y preferentemente Y^- es el anión bromuro (Br^-) o yoduro (I^-),

b) se prepara una mezcla nº 1 constituida de una sal precursora de fórmula (VIII) y de agua y una mezcla nº 2 constituida de al menos una sal precursora de fórmula (IX) y de al menos un alcohol Guerbet según la invención y tal como se ha descrito anteriormente,

c) en un reactor bajo agitación y eventualmente bajo reflujo, se coloca la mezcla nº 1 o la mezcla nº 2, y preferentemente se sube y mantiene la temperatura del reactor en un intervalo comprendido entre 30 y 80°C y aún más preferiblemente en un intervalo comprendido entre 50 y 80°C

5 d) después se añade, bajo agitación, o bien la mezcla nº 1 cuando en la etapa c) la mezcla nº 2 está presente en el reactor, o bien la mezcla nº 2 cuando en la etapa c) la mezcla nº 1 está presente en el reactor, y preferentemente se mantiene la temperatura del reactor en un intervalo comprendido entre 30 y 80°C y aún más preferiblemente en un intervalo comprendido entre 50 y 80°C,

10 e) cuando se termina la reacción, se enfría eventualmente el reactor y se separa la fase orgánica de la fase acuosa,

f) eventualmente se lava la fase orgánica con la ayuda de agua,

15 g) eventualmente se desvolatiliza la fase orgánica, y

h) se recupera la fase orgánica que es la composición P a la que se añade eventualmente al menos un estabilizante térmico C.

20 13. Composición R polimerizable y/o reticulable por vía catiónica, bajo activación térmica y/o actínica y/o por haz de electrones que comprende:

- al menos un compuesto organosiliciado D polimerizable y/o reticulable por vía catiónica;

25 - una cantidad catalítica eficaz de la composición P tal como se ha definido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 como fotoiniciador catiónico,

- eventualmente una cantidad eficaz de al menos un fotosensibilizador E,

30 - eventualmente al menos un disolvente orgánico F,

- eventualmente al menos un aditivo Q,

35 - eventualmente al menos un estabilizante térmico C y preferentemente tal como se ha definido según la reivindicación 7, y

- eventualmente al menos un monómero, oligómero y/o polímero H con grupos organofuncionales de especie acrilato.

40 14. Composición R según la reivindicación 13 en la que el compuesto organosiliciado D es un poliorganosiloxano que comprende al menos dos átomos de silicio y que comprende:

- al menos una unidad siloxilo de fórmula (VIII) y preferentemente al menos dos unidades siloxilo de fórmula (VIII) siguiente:



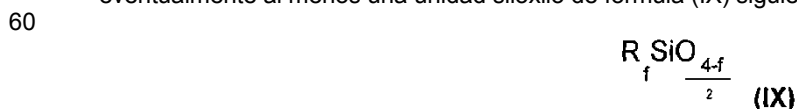
en la que:

50 - a = 0, 1 o 2,

- R⁰, idéntico o diferente cuando a>1, representa un radical alquilo, cicloalquilo, arilo, alquenilo, hidrógeno o alcoxi y preferentemente un alquilo de C₁ a C₆,

55 - Z¹, idéntico o diferente cuando el número de unidades de fórmula (VIII) es superior a 1, es un sustituyente orgánico que comprende al menos una función reactiva G seleccionada entre el grupo constituido por las funciones: epoxi, alqueniléter, oxetano, dioxolano, (met)acrilato y carbonato, y preferentemente Z¹ se selecciona entre el grupo constituido por las funciones epoxi y dioxolano, y

- eventualmente al menos una unidad siloxilo de fórmula (IX) siguiente:



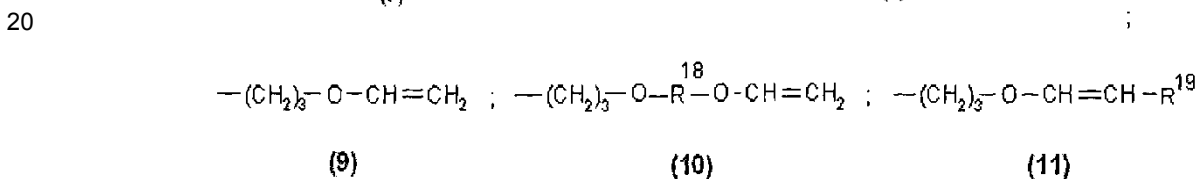
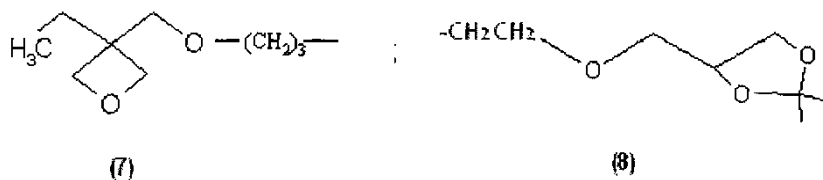
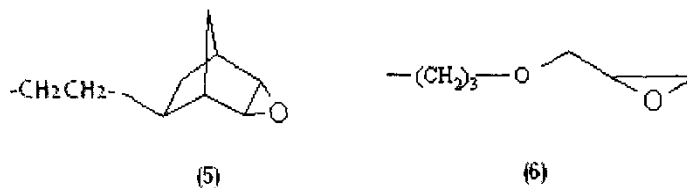
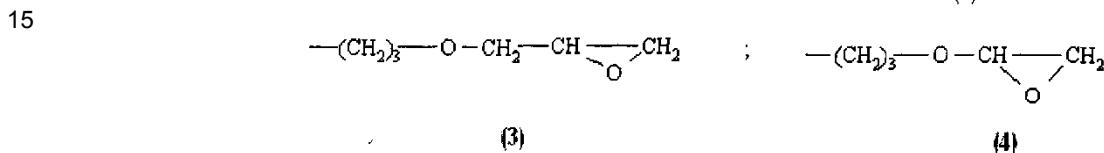
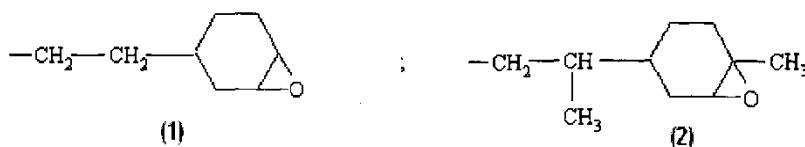
en la que:

- f = 0, 1, 2 o 3, y

- los símbolos R representan, independientemente los unos de los otros, unos radicales monovalente seleccionados del grupo constituido por un alquilo, un cicloalquilo, un arilo, un alquenilo, un radical hidrógeno y un radical alcoxi.

5 15. Composición R según la reivindicación 13 en la que el compuesto organosiliciado D es un silano que comprende un sustituyente orgánico que comprende al menos una función reactiva G seleccionada del grupo constituido por las funciones: oxirano, alqueniléter, oxetano, dioxolano (met)acrilato y carbonato, y preferentemente seleccionada del grupo constituido por las funciones epoxi y dioxolano.

10 16. Composición R según la reivindicación 14 o 15 en la que la función reactiva G se selecciona entre los grupos (1) a (11) siguientes:



fórmulas en las que:

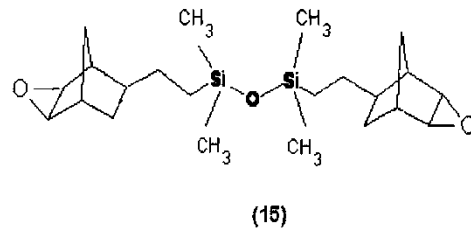
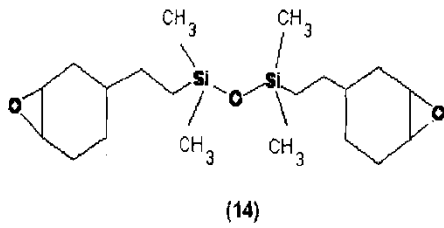
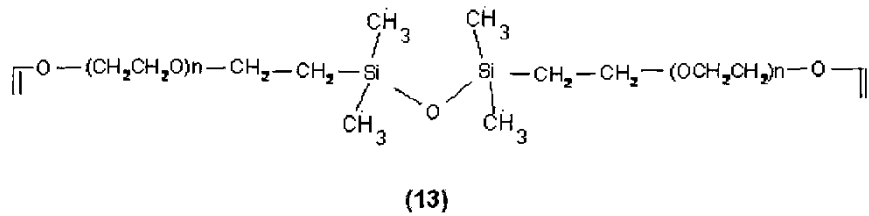
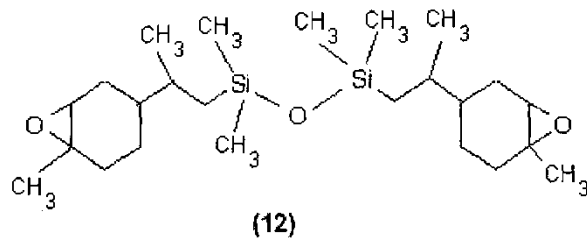
25 * R¹⁸ representa:

- un radical alqueno lineal o ramificado de C₁-C₁₂, eventualmente sustituido, o

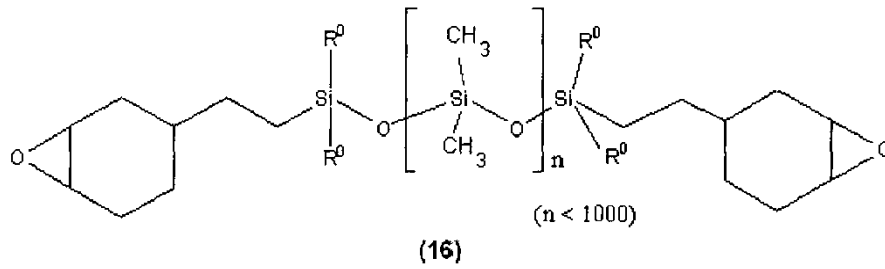
30 - un radical arileno de C₅-C₁₂, preferentemente fenileno, eventualmente sustituido, preferentemente con uno a tres grupos alquilo de C₁-C₆, y

* R¹⁹ representa un radical alquilo lineal o ramificado de C₁-C₆.

35 17. Composición R según la reivindicación 14 en la que el compuesto organosiliciado D se selecciona del grupo constituido por los compuestos (12) a (24) siguientes:

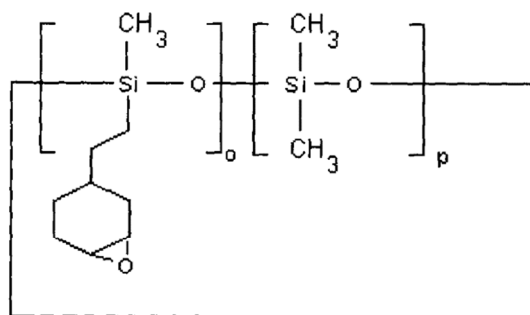


5



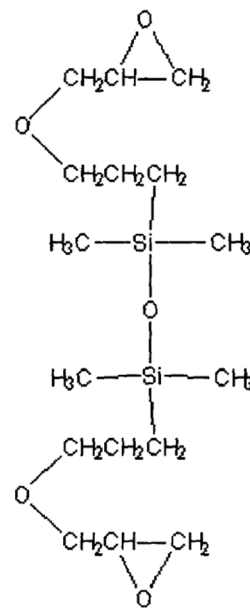
fórmulas en las que R⁰ es un grupo alquilo de C₁ a C₂₀ y preferentemente un grupo metilo.

10

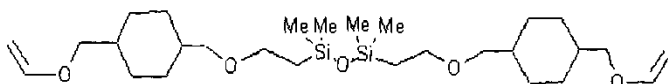


o y p son unos números enteros,
la suma o+p < 10 y el símbolo o es > 1

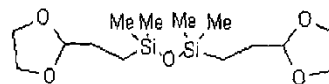
(17)



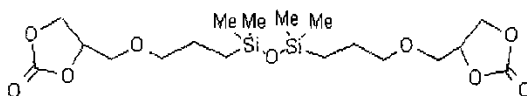
(18)



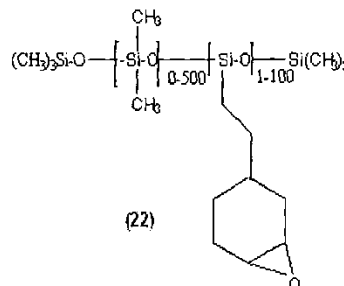
(19)



(20)



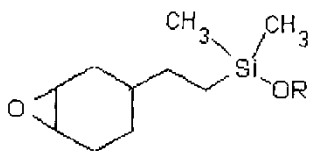
(21)



(22)

5 fórmulas en las que los símbolos Me significan un grupo metilo

18. Composición R según la reivindicación 15 en la que el compuesto organosiliciado D es el silano siguiente:



(25)

- 10 con R = grupo alquilo de C₁ a C₁₀
- 15 19. Procedimiento para hacer unos artículos no adherentes a unas superficies a las que se adherían normalmente, caracterizado por que se aplica entre 0,1 y 5 g par m² de superficie de dicho artículo a recubrir con la composición R, que es objeto de una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18 y se reticula dicha composición con aportación de energía, de la cual al menos una parte o la totalidad está proporcionada por vía fotoquímica o por haz de electrones.
- 20 20. Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado por que la operación de reticulación se realiza por una radiación UV de longitud de onda del orden de 200 a 400 nanómetros.
- 25 21. Película o revestimiento obtenido a partir de la reticulación de la composición R tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18 por vía térmica o actínica.
22. Artículo del cual al menos una superficie está revestida de una película o de un revestimiento obtenido según el procedimiento definido según una cualquiera de las reivindicaciones 19 o 20.