

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 939**

51 Int. Cl.:

**C07C 67/14** (2006.01)  
**C09D 11/101** (2014.01)  
**C07C 69/76** (2006.01)  
**C07C 69/80** (2006.01)  
**C07C 69/82** (2006.01)  
**C07C 45/63** (2006.01)  
**C07C 45/64** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.03.2010 PCT/EP2010/053607**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.09.2010 WO10108862**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2010 E 10709233 (0)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017 EP 2411359**

54 Título: **Nuevos fotoiniciadores oligofuncionales**

30 Prioridad:

**24.03.2009 EP 09156044**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.07.2017**

73 Titular/es:

**IGM MALTA LIMITED (100.0%)  
114, The Strand  
Gzira GZR 1027, MT**

72 Inventor/es:

**BERENS, ULRICH;  
BIRBAUM, JEAN-LUC y  
STUDER, KATIA**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

Observaciones :

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

**ES 2 621 939 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

## Nuevos fotoiniciadores oligofuncionales

La invención se refiere a un nuevo fotoiniciador de alto peso molecular y a un proceso para su preparación así como su uso en composiciones fotopolimerizables, en particular en tintas de impresión.

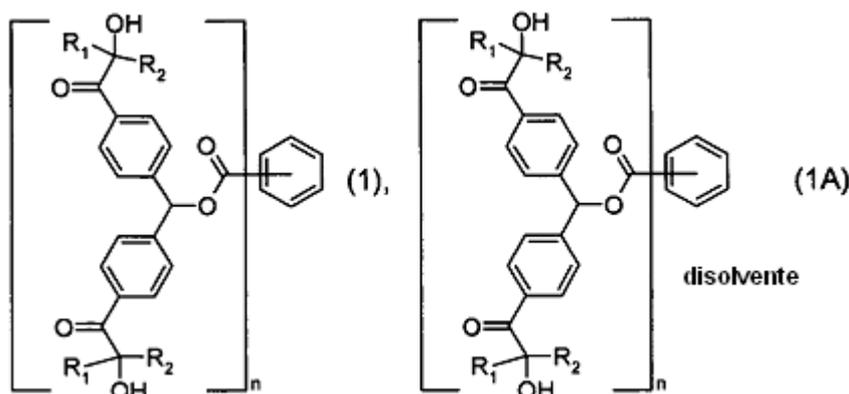
- 5 Los sistemas curables por radiación se pueden usar en un gran número de aplicaciones, por ejemplo en revestimientos de sobreimpresión, tintas de impresión, en la fabricación de placas electrónicas de circuitos impresos y placas de impresión, y en el revestimiento de diversos sustratos, tales como madera, plásticos, papel, vidrio o metal. Para una polimerización eficaz de tales sistemas, es necesario usar un fotoiniciador, a partir del cual, como resultado de la interacción con radiación electromagnética, se generan partículas reactivas tales como radicales libres o cationes (protones). Una desventaja de la mayoría de los iniciadores usados con frecuencia en la práctica es el olor indeseable que se produce cuando se usan. Por lo tanto existe una demanda en la técnica de fotoiniciadores de poco olor y baja volatilidad. Además, el fotoiniciador debería estar disponible en una forma fácil de manipular, debería causar un mínimo amarilleamiento de la película curada, y debería ser fácilmente soluble en sistemas curables por radiación.
- 10
- 15 Por consiguiente, existe en la técnica una necesidad de fotoiniciadores de poco olor y baja volatilidad que se puedan usar dichos revestimientos de sobreimpresión curables por radiación, tintas de impresión, y en el revestimiento de diversos sustratos, tales como madera, plásticos, papel, vidrio o metal. Además, es deseable que el fotoiniciador contribuya a una densidad de reticulación mejorada y que produzca menos productos de fotólisis que sean capaces de migración. Este último criterio es particularmente importante para aplicaciones relacionadas con el envasado de alimentos. Además, el fotoiniciador debería estar disponible en una forma fácil de manipular, debería causar un mínimo amarilleamiento de la película curada y debería ser fácilmente soluble en sistemas curables por radiación.
- 20

Un criterio importante adicional para el uso de fotoiniciadores es la eficacia con la que se polimerizan los componentes reactivos de la formulación. Esto tiene una influencia directa en la velocidad de curado que se puede conseguir durante su uso, y en el grado de reticulación del polímero resultante.

- 25 A partir del documento WO2004/099262 se sabe que el bis[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)fenil]metanol, [CAS-Regno 793686-13-2], puede reaccionar en el grupo hidroxílico secundario con isocianatos para dar uretanos que sean fotoiniciadores activos de baja volatilidad y de escaso olor. Sin embargo, la preparación de [793686-13-2] de acuerdo con la solicitud de patente mencionada requiere irradiación con luz o/y el uso de tetracloruro de carbono como un disolvente durante la bromación de su precursor 2-cloro-1-{4-[4-(2-cloro-2-metil-propionil)-bencil]-fenil}-2-metilpropan-1-ona. Además, se sabe bien que los grupos isocianato pueden participar en diferentes reacciones secundarias tales como formación de dímeros (uret-diona) o trímeros (isocianurato) (como se menciona, por ejemplo, en International Journal of Adhesion & Adhesives 2007, vol. 28, p. 29), lo que puede conducir a complicaciones durante la purificación de los productos de reacción deseados.
- 30

- Por lo tanto, todavía existe la necesidad de fotoiniciadores de alta eficacia, poco volátiles y de escaso olor que se puedan preparar de forma conveniente.
- 35

Por lo tanto, un objeto de la invención es un compuesto de fórmula (1) o (1A)



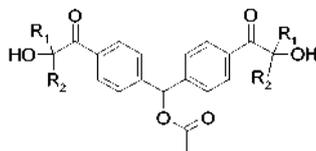
en la que

$R_1$  y  $R_2$  son metilo o en conjunto son  $-(CH_2)_5-$ ; y

n es 2 o 3, y el disolvente en (1A) es agua o un disolvente orgánico.

Como se ha descrito anteriormente es preferente un compuesto de fórmula (1) o (1A), en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son metilo.

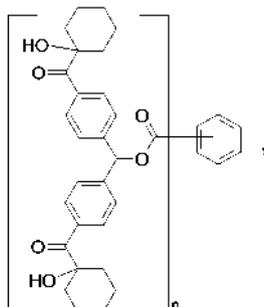
Los grupos



- 5 están unidos por ejemplo al anillo de fenilo en la posición 1,3,5, en la posición 1,4, en la posición 1,2, preferentemente en la posición 1,4.

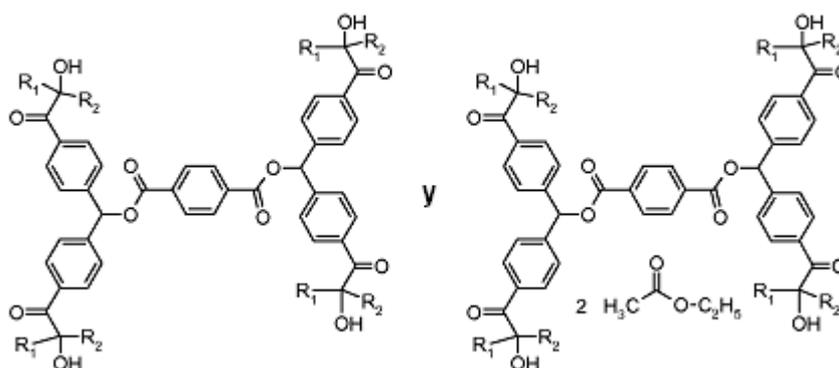
Son interesantes los compuestos de fórmula (1) o (1A), en la que n es 2.

En el caso en el que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> en conjunto sean -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- se forma la siguiente estructura:



- 10 en la que n es como se ha definido anteriormente.

Son preferentes los compuestos



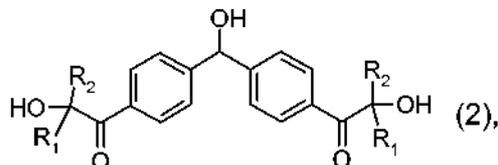
- 15 Los compuestos de la presente invención se pueden preparar por ejemplo a partir de bis[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)fenil]metanol (documento WO2004/099262) mediante esterificación del grupo hidroxilo secundario con cloruro de ftaloilo, cloruro de isoftaloilo, o cloruro de trimesoilo en presencia de una base, por ejemplo, una amina terciaria tal como trietilamina o piridina en un disolvente orgánico, por ejemplo, tolueno, éter dietílico, tetrahidrofurano, dimetilformamida a temperaturas entre -30 y 100 °C, preferentemente de -15 a +40 °C.

- 20 Como alternativa, se pueden obtener por reacción del mismo alcohol con los ácidos correspondientes en presencia de un reactivo adecuado en cantidad catalítica o estequiométrica. Se han descrito muchos catalizadores en todos los libros de texto convencionales de química orgánica, por ejemplo, en J. March, Advanced Organic Chemistry, Wiley, 1992, 4ª Ed, pp. 393-396. Los catalizadores muy comunes son ácidos minerales, por ejemplo, ácido sulfúrico, o

ácidos orgánicos, por ejemplo, ácido 4-toluenosulfónico. La retirada de agua se puede realizar, por ejemplo, mediante destilación azeotrópica. También se pueden usar agentes de deshidratación, por ejemplo, dicitclohexilcarbodiimida o tamices moleculares. También se han propuesto otros reactivos y condiciones adecuadas para la esterificación del grupo hidroxilo del benzhidrol, por ejemplo, fósforo trifenilfosfina y bromo en presencia de piridina (solicitud de patente japonesa JP56150092 A), o cloruro cianúrico (Heterocycles 1990, 31, 2055). También se conocen reactivos para la esterificación selectiva de alcoholes secundarios en presencia de alcoholes terciarios, tales como tiono-carbonato de di-2-piridilo en presencia de 4-dimetilaminopiridina (Chemistry Letters 1998 p. 679). Los disolventes y temperaturas adecuados para la reacción se conocen bien. Por ejemplo, se pueden usar disolventes que forman azeótropos con agua, tales como tolueno, m-xileno, ciclohexano, ciclopentanona. Para la reacción son adecuadas las temperaturas en el punto de ebullición del azeótropo, por ejemplo 40-120 °C.

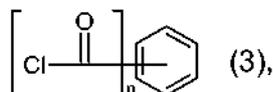
La transesterificación de los ésteres de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de los ácidos tereftálico, isoftálico, y mesitoico con bis[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)fenil]metanol también es posible. Tal transesterificación se puede realizar en diversos disolventes, por ejemplo, en los disolventes que forman un azeótropo con el alcohol a retirar. Los disolventes adecuados son, por ejemplo, acetona, tolueno, dioxano, ciclohexano, clorobenceno, m-xileno y similares. Las temperaturas en el punto de ebullición del azeótropo, por ejemplo 40-120 °C, son adecuadas para la reacción. Existe una amplia gama de catalizadores adecuados para la transesterificación conocidos por la persona experta en la materia. En muchos casos es ventajoso usar un catalizador que facilite la reacción de transesterificación y que permita el uso de temperaturas más bajas. Los catalizadores útiles son por ejemplo ácidos de Lewis o Brønsted, bases de Lewis o Brønsted o nucleófilos por sales metálicas (véase por ejemplo A. G. Grasa *et al.*, Synthesis (2004), (7), 971; J. Otera *et al.*, Acc. Chem. Res. (2004), 37, 288; H. E. Hoydonckx *et al.*, Topic in Catalysis (2004), 27, O. A. Mascaretti *et al.*, Aldrichimica Acta (1997), 30, 55; R. Sridharan *et al.*, J. Scient. & Indust. Research (1974), 33, 178). Las enzimas adecuadas también se usan frecuentemente para facilitar las reacciones de transesterificación (véase por ejemplo E. Santaniello *et al.*, Current Org. Chem (2006), 10, 1059; S. Negishi, Handbook of Industrial Biocatalysis, CRC Press, (2005), 12/1-12/14; H. J. Altenbach, Nachrichten aus Chemie, Technik, und Laboratorium (1988), 36 (10), 1114).

Por lo tanto un objeto de la invención también es un proceso para la preparación de un compuesto de fórmula (1) como se ha definido anteriormente, en el que n compuestos de fórmula (2)



en la que n, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son como se han definido anteriormente,

se hacen reaccionar con un cloruro de ácido de fórmula (3)



en la que n es como se ha definido anteriormente,

en presencia de una base, en particular trietil amina, para dar un compuesto de fórmula (1); y posterior cristalización en un disolvente para dar el compuesto de fórmula (1A).

Los compuestos de fórmula (1A) se preparan a partir de los compuestos de fórmula (1) por cristalización a partir de un disolvente apropiado, tal como por ejemplo agua o éster de etilo del ácido acético, preferentemente éster de etilo del ácido acético.

Como se ha mencionado anteriormente, el compuesto intermedio bis[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)fenil]metanol se puede obtener de acuerdo con un método que se describe en el documento WO2004/099262.

En el documento WO 2004/099262 se han descrito varios procedimientos para la bromación bencílica de la mezcla isomérica de 2-cloro-1-[4-[4-(2-cloro-2-metil-propionil)-bencil]-fenil]-2-metil-propan-1-ona y 2-cloro-1-[4-[3-(2-cloro-2-metil-propionil)-bencil]-fenil]-2-metil-propan-1-ona para dar la correspondiente mezcla de 1-(4-{bromo-[4-(2-cloro-2-

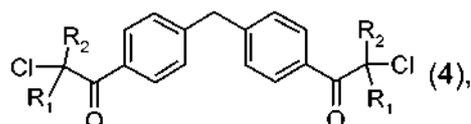
metil-propionil)-fenil]-metil)-fenil]-2-cloro-2-metil-propan-1-ona y 1-(4-{bromo-[3-(2-cloro-2-metil-propionil)-fenil]-metil)-fenil]-2-cloro-2-metil-propan-1-ona.

El Ejemplo 2a del documento WO 2004/099262 desvela la enol-cloración y posterior bromación bencílica de una solución de la mezcla isomérica de bis[4-(2-metil-propionil)-fenil]-metano and [3-(2-metil-propionil)-fenil]-[4-(2-metil-propionil)-fenil]-metano en orto-diclorobenceno bajo la irradiación de luz. El procedimiento de bromación es adecuado para la preparación de pequeñas cantidades del producto, pero a mayor escala el uso de lámparas presenta un coste mayor, y la necesidad de irradiación con luz causa problemas tales como la formación de películas no transparentes en el espacio de las lámparas sumergidas. Además, la absorción de bromo es lenta y requiere tiempos de reacción prolongados así como un exceso de bromo. La retirada del disolvente orto-diclorobenceno mediante destilación con vapor también añade costes considerables al producto a mayor escala. Después del tratamiento se obtiene el producto en dos cosechas que producen cantidades con un rendimiento combinado de un 38 %.

El Ejemplo 2b (a partir del documento WO 2004/099262) describe la enol-cloración y posterior bromación bencílica de una solución de la mezcla isomérica de bis[4-(2-metil-propionil)-fenil]-metano y [3-(2-metil-propionil)-fenil]-[4-(2-metil-propionil)-fenil]-metano en tetracloruro de carbono. De nuevo, para la bromación se requiere irradiación con luz, y se requiere un exceso de bromo para conseguir la conversión completa del material de partida. En el presente documento, el producto se obtiene en varias cosechas que producen cantidades con un rendimiento de un 77 %; sin embargo, este material está contaminado con el producto que resulta de la doble bromación bencílica.

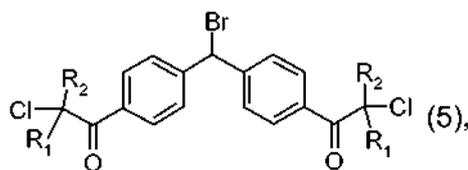
De forma sorprendente, se encontró que se puede conseguir una bromación de una solución de 2-cloro-1-{4-[4-(2-cloro-2-metil-propionil)-bencil]-fenil]-2-metil-propan-1-ona y 2-cloro-1-{4-[3-(2-cloro-2-metil-propionil)-bencil]-fenil]-2-metil-propan-1-ona en orto-diclorobenceno como se obtiene a partir de la enol cloración como se describe en el ejemplo 2a en el documento WO 2004/099262 a temperaturas elevadas sin la necesidad de irradiación con luz y sin el uso de un exceso de bromo. Además, la bromación también evoluciona en ausencia de iniciadores de radicales tales como azobisisobutironitrilo (AIBN) o peróxido de dibenzoílo, que por lo general se añaden a las reacciones de bromación de este tipo. Después de la retirada parcial del disolvente orto-diclorobenceno a vacío y la adición de hexano, el producto se obtiene como una sola cosecha con un rendimiento de un 84 %. De forma sorprendente, ni el producto resultante de la doble bromación bencílica ni de la bromación del núcleo aromático están contenidos en el producto. Además, no se observa ninguna sustitución de los átomos de cloro por bromo.

Por consiguiente, también es interesante un proceso para la preparación de un compuesto de fórmula (1) o (1A) como se ha definido anteriormente, en el que en la etapa 1 del proceso un compuesto de fórmula (4)



en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son como se han definido anteriormente;

se trata con bromo sin irradiación con lámparas para dar el compuesto bromado de fórmula (5)



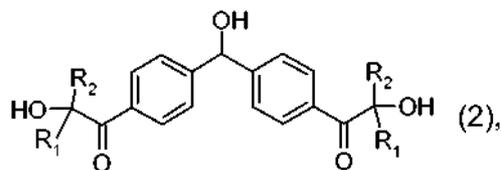
en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son como se han definido anteriormente; y

en el que en la **etapa 2** del proceso

el compuesto de fórmula (5) se transforma en el correspondiente compuesto de hidroxilo de fórmula (2) por tratamiento con una base, por ejemplo un carbonato de metal alcalino, por ejemplo carbonato sódico o carbonato potásico, en particular carbonato sódico; y

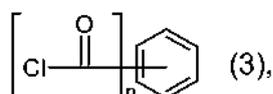
en el que en la **etapa 3** del proceso

n compuestos de fórmula (2)



en la que n, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son como se han definido anteriormente,

5 se hacen reaccionar con un cloruro de ácido de fórmula (3)



en la que n es como se ha definido anteriormente,

en presencia de una base, en particular trietil amina, para dar un compuesto de fórmula (1); y posterior cristalización a partir de un disolvente para dar el compuesto de fórmula (1A).

10 Los compuestos de fórmula (1A), como ya se ha mencionado anteriormente, se preparan a partir de los compuestos de fórmula (1) por cristalización a partir de un disolvente apropiado, tal como por ejemplo agua o éster de etilo del ácido acético.

Los productos de todos los procesos como se ha descrito anteriormente se pueden purificar opcionalmente de acuerdo con los métodos habituales conocidos por la persona experta en la materia.

15 Los compuestos fotoiniciadores de la presente invención proporcionan propiedades de baja migración desde el producto curado. Los productos de fotodescomposición de los compuestos fotoiniciadores también proporcionan dicha propiedad. Los fotoiniciadores solamente tienen poco olor y proporcionan una reactividad excelente.

20 Los términos "y/o" u "o/y" en el presente contexto pretenden expresar que no solamente una de las alternativas definidas puede estar presente, sino también varias de las alternativas definidas en conjunto, en particular las mezclas de diferentes alternativas (sustituyentes).

La expresión "al menos" pretende definir uno o más de uno, por ejemplo uno o dos o tres, preferentemente uno o dos.

25 A través de la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones que siguen a continuación, a menos que el contexto lo requiera de otro modo, se entenderá que el término "comprender", o variaciones tales como "comprende" o "que comprende", implica la inclusión de un número entero o etapa o grupo de números enteros o etapas indicados pero no la exclusión de ningún otro número entero o etapa o grupo de números enteros o etapas.

El término "(met)acrilato" en el contexto de la presente solicitud pretende hacer referencia al acrilato así como al metacrilato correspondiente.

30 Las preferencias indicadas anteriormente para los compuestos de acuerdo con la presente invención en el contexto de la presente invención pretenden hacer referencia a todas las categorías las reivindicaciones, es decir, a las composiciones, uso, proceso y también reivindicaciones de preparación.

De acuerdo con la invención, los compuestos de fórmula (1) se pueden usar como fotoiniciadores para la fotopolimerización de compuestos etilénicamente insaturados o de mezclas que comprenden tales compuestos.

Por lo tanto, la invención también se refiere a composiciones fotopolimerizables que comprenden

(A) al menos un compuesto fotopolimerizable etilénicamente insaturado y

(B) al menos un fotoiniciador de fórmula (1).

La composición puede comprender además del componente (B) al menos un fotoiniciador adicional (C) y/u otros aditivos habituales (D).

- 5 Los compuestos insaturados (A) pueden contener uno o más dobles enlaces olefínicos. Pueden ser de bajo peso molecular (monoméricos) o de peso molecular más elevado (oligoméricos).

Los ejemplos de monómeros que contienen un doble enlace son el ácido (met)acrílico y sales del mismo, ésteres del ácido (met)acrílico, por ejemplo ésteres de *alquilo* tales como éster de metilo, etilo, 2-cloroetilo, N-dimetilaminoetilo, n-butilo, isobutilo, pentilo, hexilo, ciclohexilo, 2-etilhexilo, octilo, isobornilo [2-exobornilo], éster de fenilo, bencilo y o-, m- y p-hidroxifenilo, *ésteres de hidroxialquilo*, por ejemplo éster de 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 4-hidroxi-butilo, 3,4-dihidroxi-butilo o glicerol [1,2,3-propanotriol], *ésteres de epoxialquilo*, por ejemplo éster de glicidilo, 2,3-epoxibutilo, 3,4-epoxibutilo, 2,3-epoxiciclohexilo, 10,11-epoxiundecilo, (*met*)*acrilamidas*, (met)-acrilamidas N-sustituídas, por ejemplo N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-etilacrilamida, N-etilmetacrilamida, N-hexilacrilamida, N-hexilmetacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-ciclohexilmetacrilamida, N-hidroxiethylacrilamida, N-fenilacrilamida, N-fenilmetacrilamida, N-bencilacrilamida, N-bencilmetacrilamida, N-nitrofenilacrilamida, N-nitrofenilmetacrilamida, N-etil-N-fenilacrilamida, N-etil-N-fenilmetacrilamida, N-(4-hidroxifenil)acrilamida y N-(4-hidroxifenil)metacrilamida, IBMAA (N-isobutoximetilacrilamida), (met)acrilonitrilos, anhídridos de ácido insaturados tales como anhídrido itacónico, anhídrido maleico, anhídrido 2,3-dimetilmaleico, anhídrido 2-cloromaleico, ésteres insaturados tales como ésteres del ácido maleico, ésteres del ftálico, ésteres del itacónico [ésteres del metilensuccínico], estirenos tales como metilestireno, clorometilestireno y o-, m- y p-hidroxiestireno, divinilbenceno, vinil éteres tales como isobutil vinil éter, etil vinil éter, 2-cloroetil vinil éter, hidroxietil vinil éter, propil vinil éter, butil vinil éter, isobutil vinil éter, octil vinil éter y fenilo vinil éter, ésteres de vinilo y alilo tales como acetato de vinilo, acrilato de vinilo, cloroacetato de vinilo, butirato de vinilo y benzoato de vinilo, succinato de divinilo, ftalato de dialilo, fosfato de trialilo, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, isocianuratos tales como isocianurato de trialilo es isocianurato de tris(2-acriloletilo), compuestos N-vinil-heterocíclicos tales como N-vinilpirrolidonas o N-vinilpirrolidonas sustituidas, N-vinilcaprolactama o N-vinilcaprolactamas sustituidas, N-vinilcarbazol, N-vinilpiridina.

Los ejemplos adicionales de ésteres adecuados son:

ésteres de diacrilato tales como diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDA), diacrilato de etilenglicol, diacrilato de propilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de neopentil glicol, diacrilato de hexametilenglicol y diacrilato de bisfenol A, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetiloletano, trimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetiloletano, dimetacrilato de tetrametilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de dipentaeritritol, triacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de dipentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol, hexaacrilato de dipentaeritritol, octaacrilato de tripentaeritritol, dimetacrilato de pentaeritritol, trimetacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de dipentaeritritol, tetrametacrilato de dipentaeritritol, octametacrilato de tripentaeritritol, diitaconato de pentaeritritol, trisitaconato de dipentaeritritol, pentaitaconato de dipentaeritritol, hexaitaconato de dipentaeritritol, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butanodiol, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, diitaconato de 1,4-butanodiol, triacrilato de sorbitol, tetraacrilato de sorbitol, triacrilato modificado con pentaeritritol, tetrametacrilato de sorbitol, pentaacrilato de sorbitol, hexaacrilato de sorbitol, acrilatos y metacrilatos de oligoéster, di- y triacrilato de glicerol, diacrilato de 1,4-ciclohexano, bisacrilatos y bismetacrilatos de polietilenglicol que tienen pesos moleculares de 200 a 1500, o mezclas de los mismos.

Con frecuencia también se usan ésteres del ácido acrílico de alcoholes alcoxilados, por ejemplo triacrilato de glicerol etoxilado, triacrilato de glicerol propoxilado, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, triacrilato de trimetilolpropano propoxilado, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, triacrilato de pentaeritritol propoxilado, tetraacrilato de pentaeritritol propoxilado, diacrilato de neopentil glicol etoxilado, diacrilato de neopentil glicol propoxilado.

Los ejemplos de compuestos insaturados de peso molecular más elevado (oligómeros, prepolímeros) son ésteres de ácidos carboxílicos mono- o poli-funcionales etilénicamente insaturados y polioles o poliepóxidos, y polímeros que tienen grupos etilénicamente insaturados en la cadena o en grupos laterales tales como, por ejemplo, poliésteres insaturados, poliamidas y poliuretanos y copolímeros de los mismos, resinas de alquido, copolímeros de polibutadieno y butadieno, copolímeros de poliisopreno e isopreno, polímeros y copolímeros que tienen grupos (met)acrílicos en cadenas laterales, y también mezclas de uno o más de tales polímeros.

Los ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados mono- o poli-funcionales adecuados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido cinámico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácidos grasos insaturados tales como ácido linolénico o ácido oleico. Son preferentes los ácidos acrílico y metacrílico.

Sin embargo, también se pueden usar ácidos di- o poli-carboxílicos saturados en mezcla con ácidos carboxílicos insaturados. Los ejemplos de ácidos di- o poli-carboxílicos saturados adecuados incluyen, por ejemplo, ácido tetracloroftálico, ácido tetrabromoftálico, anhídrido ftálico, ácido adípico, ácido tetrahidroftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido heptanodicarboxílico, ácido sebácico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido hexahidroftálico, etc.

Como polioles, son adecuados los polioles aromáticos y especialmente los polioles alifáticos y cicloalifáticos. Los ejemplos de polioles aromáticos son hidroquinona, 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-di(4-hidroxifenil)-propano, y también novolacas y resoles. Los ejemplos de poliepóxidos son los basados en los polioles mencionados, especialmente polioles aromáticos y epíclorhidrina. Como polioles también son adecuados los polímeros y copolímeros que contengan grupos hidroxilo en la cadena polimérica o en grupos laterales tales como, por ejemplo, alcohol polivinílico y copolímeros del mismo o ésteres de hidroxialquilo del ácido polimetacrílico o copolímeros del mismo. Los polioles adecuados adicionales son oligoésteres que tienen grupos terminales hidroxilo.

Los ejemplos de polioles alifáticos y cicloalifáticos son alquilandioles que tengan preferentemente de 2 a 12 átomos de carbono, tales como etilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, octanodiol, dodecanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicoles que tengan pesos moleculares preferentemente de 200 a 1500, 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-dihidroxi metilciclohexano, glicerol, tris( $\beta$ -hidroxietil)amina, trimetiloletano, trimetilopropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y sorbitol.

Los polioles pueden estar parcial o totalmente esterificados con uno o con diferentes ácido o ácidos carboxílico(s) insaturados, siendo posible la modificación de los grupos hidroxilo libre en ésteres parciales, por ejemplo esterificar, o esterificar con otros ácidos carboxílicos.

Los ejemplos de poliuretanos son los formados por diisocianatos saturados y dioles insaturados o diisocianatos insaturados y dioles saturados.

Se da preferencia a los ésteres de epoxi metacrilados, poliésteres metacrilados, poliésteres que portan grupos vinilo, poliuretanos metacrilados, poliéteres y polioles metacrilados.

Los componentes (A) adecuados también son acrilatos que se han modificado por reacción con aminas primarias o secundarias, como se describe, por ejemplo, en el documento US 3 844 916 de Gaske, en el documento EP 280 222 de Weiss *et al.*, en el documento US 5 482 649 de Meixner *et al.*, o en el documento US 5 734 002 de Reich *et al.*. Los acrilatos modificados con amina de este tipo también se denominan acrilatos de amina. Los acrilatos de amina se pueden obtener, por ejemplo, con el nombre EBECRYL 80, EBECRYL 81, EBECRYL 83, EBECRYL 7100 de UCB Chemicals, con el nombre Laromer PO 83F Laromer PO 84F Laromer PO 94F de BASF, con el nombre PHOTOMER 4775 F, PHOTOMER 4967 F de Cognis o con el nombre CN501, CN503, CN550 de Cray Valley y GENOMER 5275 de Rahn.

Algunos aglutinantes de acrilato diseñados especialmente para aplicaciones con poca capacidad de extracción y olor también se pueden usar en la formulación. Las resinas de este tipo están disponibles en el mercado por ejemplo con el nombre comercial resinas Ebecryl LEO.

Además, las composiciones curables con UV de forma catiónica se pueden usar como parte del componente (A) para curado híbrido catiónico/radical con UV. Por lo general, los sistemas de este tipo comprenden epóxidos alifáticos y/o aromáticos, al menos un poliol o polivinil poliol u oxetano y además al menos un fotoiniciador que genere cationes. Los epóxidos, polioles y polivinil polioles mencionados se conocen en la técnica y están disponibles en el mercado. Los fotoiniciadores usados habitualmente son sales de yodonio y sulfonio como se describe, por ejemplo, en el documento US 6 306 555. Además, los compuestos etilénicamente insaturados se pueden añadir a la composición mencionada curable con UV de forma catiónica. También es posible añadir disolventes o agua a las composiciones usadas en el proceso de acuerdo con la invención. Los disolventes adecuados son disolventes que son conocidos por la persona con experiencia en la materia y son convencionales especialmente en la tecnología de revestimiento de superficies. Los ejemplos son diversos disolventes orgánicos tales como, por ejemplo, cetonas, por ejemplo metil etil cetona, ciclohexanona; hidrocarburos aromáticos, por ejemplo tolueno, xileno o tetrametilbenceno; glicol éteres, por ejemplo dietilenglicol mono-etil éter, dipropilenglicol éter dietílico; ésteres, por ejemplo acetato de etilo; hidrocarburos alifáticos, por ejemplo hexano, octano, decano; o disolventes de petróleo, por ejemplo éter de petróleo.

La invención también se refiere a composiciones que comprenden, como componente (A), al menos un compuesto fotopolimerizable etilénicamente insaturado disuelto o emulsionado en agua.

Las dispersiones acuosas de prepolímero curables por radiación se pueden obtener en el mercado en muchas variaciones. Se debe entender que son una dispersión que consiste en agua y al menos un pre polímero disperso en la misma. La concentración del agua en esos sistemas es, por ejemplo, de un 5 a un 80 % en peso, especialmente

de un 30 a un 60 % en peso. El prepolímero o mezcla de prepolímeros curable por radiación está presente en concentraciones, por ejemplo, de un 95 to a un 20 % en peso, especialmente de un 70 a un 40 % en peso. La suma de los porcentajes indicados para agua y prepolímero en esas composiciones es 100 en cada caso; además de esto, existen agentes auxiliares adyuvantes y aditivos, que están presentes en cantidades variables dependiendo del uso pretendido.

Los prepolímeros que forman película curable por radiación, que están dispersos o en muchos casos disueltos en agua, son prepolímeros etilénicamente insaturados mono- o poli-funcionales capaces de iniciación mediante radicales libres y conocidos *per se* para dispersiones acuosas de prepolímero; por ejemplo, tienen un contenido de 0,01 a 1,0 mol de dobles enlaces polimerizables por 100 g de prepolímero y un peso molecular promedio de, por ejemplo, al menos 400, especialmente de 500 a 10 000, aunque dependiendo del uso pretendido en pueden tener en cuenta prepolímeros con pesos moleculares más elevados.

Por ejemplo, se usan poliésteres que contienen dobles enlaces C-C polimerizables y que tienen un índice de acidez como máximo de 10, poliéteres que contienen dobles enlaces C-C polimerizables, productos de reacción que contienen grupo hidroxilo de un poliepóxido que contiene al menos dos grupos epóxido por molécula con al menos un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, (met)acrilatos de poliuretano y también copolímeros acrílicos que contienen radicales acrílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados como se describe, por ejemplo, en el documento EP 012 339. También se pueden usar mezclas de esos prepolímeros. También son adecuados, por ejemplo, los prepolímeros polimerizables descritos en el documento EP 033 896, que son aductos de tioéter de prepolímeros polimerizables que tienen un peso molecular promedio de al menos 600, un contenido de grupo carboxilo de un 0,2 a un 15 % y un contenido de 0,01 a 0,8 moles de dobles enlaces C-C polimerizables por 100 g de prepolímero. Otras dispersiones acuosas adecuadas basadas en productos de polimerización de éster de alquilo del ácido (met)acrílico en particular se describen en el documento EP 041 125; algunos prepolímeros adecuados curables por radiación, dispérsales en agua obtenidos a partir de acrilatos de uretano se van a encontrar, por ejemplo, en el documento DE 2 936 039.

Los compuestos fotopolimerizables (A) se usan de forma individual o en cualquier mezcla deseada.

El componente (A) también puede comprender aglutinantes, que son especialmente ventajosos cuando los compuestos fotopolimerizables son sustancias líquidas o viscosas. La cantidad del aglutinante puede ser, por ejemplo, de un 5 a un 95 % en peso, preferentemente de un 10 a un 90 % en peso y especialmente de un 40 a un 90 % en peso, basándose en el material sólido total. El aglutinante se selecciona de acuerdo con el campo de uso y las propiedades requeridas para el mismo tales como, por ejemplo, capacidad de desarrollo en sistemas de disolventes acuosos y orgánicos, adhesión a sustratos y sensibilidad al oxígeno.

Los aglutinantes adecuados son, por ejemplo, polímeros que tienen pesos moleculares de aproximadamente 5 000 - 2 000 000, preferentemente 10 000 - 1 000 000. Los ejemplos son: homo- y copolímeros de acrilatos y metacrilatos, por ejemplo copolímeros de metacrilato de metilo/acrilato de etilo/ácido metacrílico, poli(ésteres de alquilo del ácido metacrílico), poli(ésteres de alquilo del ácido acrílico); ésteres y éteres de celulosa, por ejemplo acetato de celulosa, acetato butirato de celulosa, metilcelulosa, etilcelulosa; polivinil butiral, polivinil formal, caucho ciclado, poliéteres, por ejemplo óxido de polietileno, óxido de polipropileno, politetrahidrofurano; poliestireno, policarbonato, poliuretano, poliolefinas cloradas, cloruro de polivinilo, copolímeros de cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno, copolímeros de cloruro de vinilideno con acrilonitrilo, metacrilato de metilo y acetato de vinilo, acetato de polivinilo, copoli(acetato de etileno/vinilo), polímeros, por ejemplo policaprolactama y poli(adipamida de hexametileno), poliésteres, por ejemplo poli(tereftalato de etilenglicol) y poli(succinato de hexametilenglicol).

Los compuestos insaturados también se pueden usar en mezcla con componentes que forman película no fotopolimerizable. Los últimos pueden ser, por ejemplo, polímeros de secado por vía física por soluciones de los mismos en disolventes orgánicos, por ejemplo nitrocelulosa o acetobutirato de celulosa, pero también pueden ser resinas curables por vía química o por vía térmica, por ejemplo poliisocianatos, poliepóxidos o resinas de melamina. Se debe entender que las resinas de melamina incluyen no solamente productos de condensación de melamina (= 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina) sino también los derivados de melamina. En general, el aglutinante es un aglutinante que forma película basado en una resina termoplástica o termocurable, principalmente una resina termocurable. Los ejemplos de los mismos son resinas de alquido, acrílicas, poliéster, fenol, melamina, epoxi y poliuretano y mezclas de las mismas. El uso simultáneo de resinas curables por vía térmica tiene importancia para su uso en los denominados sistemas híbridos, que están tanto fotopolimerizados como también reticulados por vía térmica.

El componente (A) también puede comprender aglutinantes que forman película basados en una resina termoplástica o termocurable, principalmente una resina termocurable. Los ejemplos de los mismos son resinas de alquido, acrílicas, poliéster, fenol, melamina, epoxi y poliuretano y mezclas de las mismas. Los ejemplos de los mismos se describen, por ejemplo, en Encyclopedia of Industrial Chemistry de Ullmann, 5ª Ed., Vol. A18, pp. 368-426, VCH, Weinheim 1991.

El aglutinante puede ser un aglutinante que se cure totalmente temperaturas frías o calientes, por lo que debe ser ventajosa la adición de un catalizador de curado. Los catalizadores adecuados que aceleran el curado completo del aglutinante se describen, por ejemplo, en Encyclopedia of Industrial Chemistry de Ullmann, Vol. A18, p. 469, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991.

- 5 Los documentos WO99/03930; WO2000/010974 y WO2000/020517 de DSM describen aglutinantes modificados con maleimida. Del mismo modo pueden estar presentes los aglutinantes modificados con maleimida de ese tipo.

Los ejemplos de aglutinantes son:

1. revestimientos de superficie basados en resinas de alquido, acrilato, poliéster, epoxi o melamina y mezclas de resinas de este tipo reticulables en frío o caliente, opcionalmente con la adición de un catalizador de curado;
- 10 2. composiciones de revestimiento de superficie de poliuretano de dos componentes basadas en resinas de acrilato, poliéster o poliéster que contienen grupo hidroxilo e isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;
3. composiciones de revestimiento de superficie de poliuretano de dos componentes basadas en resinas de acrilato, poliéster o poliéster que contienen grupo tiol e isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;
- 15 4. composiciones de revestimiento de superficie de poliuretano de un solo componente basadas en isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos bloqueados, que se desbloquean durante la cocción; opcionalmente, amén es posible la adición de resinas de melamina;
5. composiciones de revestimiento de superficie de poliuretano de un solo componente basadas en uretanos o poliuretanos alifáticos o aromáticos y resinas de acrilato, poliéster o poliéter que contienen grupo hidroxilo;
- 20 6. composiciones de revestimiento de superficie de poliuretano de un solo componente basadas en acrilatos de uretano alifáticos o aromáticos o acrilatos de poliuretano que tengan grupos amino libres en la estructura de uretano, y resinas de melamina o resinas de poliéter, opcionalmente con la adición de un catalizador de curado;
7. composiciones de revestimiento de superficie de dos componentes basadas en (poli)cetiminas e isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;
- 25 8. composiciones de revestimiento de superficie de dos componentes basadas en (poli)cetiminas y una resina de acrilato insaturado o una resina de poliactetoacetato o un éster de metilo de metacrilamidoglicolato;
9. composiciones de revestimiento de superficie de dos componentes basadas en poliacrilatos y poliepóxidos que contienen grupo carboxilo o amino;
- 30 10. composiciones de revestimiento de superficie de dos componentes basadas en resinas de acrilato que contienen grupo anhídrido y un componente polihidroxi o poliamino;
11. composiciones de revestimiento de superficie de dos componentes basadas en anhídridos y poliepóxidos que contienen acrilato;
12. composiciones de revestimiento de superficie de dos componentes basadas en (poli)oxazolinas y resinas de acrilato que contienen grupo anhídrido o resinas de acrilato insaturado o isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;
- 35 13. composiciones de revestimiento de superficie de dos componentes basadas en (poli)acrilatos y (poli)malonatos insaturados;
14. composiciones de revestimiento de superficie de poliacrilato termoplástico basadas en resinas de acrilato termoplástico o resinas de acrilato de reticulación por vía extrínseca, en combinación con resinas de melamina eterificada;
- 40 15. sistemas de revestimiento de superficie, especialmente revestimientos transparentes, basados en isocianatos bloqueados con malonato con resinas de melamina (por ejemplo, hexametoximetil melamina) como agentes de reticulación (catalizados con ácido);
- 45 16. sistemas curables con UV basados en acrilatos de uretano y/o acrilatos de acilato oligoméricos, opcionalmente con la adición de otros oligómeros o monómeros;

17. sistemas de curado doble, que primero se curan por vía térmica y a continuación se curan con UV, o *viceversa*, en los que los componentes de la composición de revestimiento de superficie contienen dobles enlaces que se pueden preparar a que reaccionen mediante luz UV y fotoiniciadores y/o mediante curado con haz de electrones.

5 Como aglutinante se pueden usar sistemas tanto de 1 componente (1 C) como de 2 componentes (2C). Los ejemplos de los sistemas de este tipo se describen en Encyclopedia of Industrial Chemistry de Ullmann, Vol. A18, Paints and Coatings, página 404-407, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1991).

La composición se puede optimizar modificando la formulación de forma específica, por ejemplo variando la proporción de agente aglutinante/reticulador. La persona experta en la materia de tecnología de revestimiento o tintas estará familiarizada con las medidas de este tipo.

10 Un objeto de la invención es una composición fotopolimerizable como se ha descrito anteriormente, que comprende adicionalmente un polímero aglutinante (e), en particular un copolímero de metacrilato y ácido metacrílico, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Además del fotoiniciador, las mezclas fotopolimerizables pueden comprender diversos aditivos (D). Los ejemplos de los mismos son inhibidores térmicos, que están destinados a evitar la polimerización prematura, por ejemplo 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidin-1-oxilo (4-hidroxi-TEMPO) y derivados de los mismos, por ejemplo radicales de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxil-4-il)-decanodioato o polialquil-piperidin-N-oxil, 3-aril-benzofuran-2-ona y derivados de los mismos, por ejemplo 5,7-di-terc-butil-3-fenil-3H-benzofuran-2-ona (como se describe, por ejemplo, en el documento WO 01/42313), hidroquinona, derivados de hidroquinona, p-metoxifenol,  $\beta$ -naftol o fenoles impedidos estéricamente, por ejemplo 2,6-di(terc-butil)-p-cresol. Para aumentar la estabilidad de almacenamiento en la oscuridad es posible usar, por ejemplo, compuestos de cobre, tales como naftenato, estearato u octoato de cobre, compuestos de fósforo, por ejemplo trifenilfosfina, tributilfosfina, fosfito de trietilo, fosfito de trifenilo o fosfito de tribencilo, compuestos de amonio cuaternario, por ejemplo cloruro de tetrametilamonio o cloruro de trimetilbencilamonio, o derivados de hidroxilamina, por ejemplo N-dietilhidroxilamina. Con el fin de excluir el oxígeno atmosférico durante la polimerización es posible añadir parafina o sustancias similares a la acera que, siendo insolubles en el polímero, miran a la superficie al comienzo de la polimerización y forman una capa de superficie transparente que evita la entrada de aire. La aplicación de una capa que es impermeable al oxígeno es igualmente posible.

30 Como estabilizantes de luz es posible añadir absorbentes de UV, por ejemplo los del tipo hidroxifenilbenzotriazol, hidroxifenilbenzofenona, amida del ácido oxálico o hidroxifenil-s-triazina. Los compuestos de este tipo se pueden usar por sí mismos o en forma de mezclas, con o sin el uso de aminas estéricamente impedidas (HALS).

Los ejemplos de los absorbentes de UV y estabilizantes de luz de este tipo se desvelan en el documento WO 04/074328, de la página 12, línea 9 a la página 14, línea 23.

Además, se pueden usar aditivos que son habituales en la técnica tales como, por ejemplo, agentes antiestáticos, mejoradores de flujo y promotores de la adhesión.

35 De acuerdo con la invención, si la formación comprende aglutinante, se pueden añadir catalizadores de secado térmico o curado adicionalmente a la formulación como aditivos adicionales (D). Los catalizadores de secado, o catalizadores de curado térmico posibles son, por ejemplo, compuestos metálicos orgánicos, aminas o/y fosfinas. Los compuestos metálicos orgánicos son, por ejemplo, carboxilatos metálicos, especialmente los de los metales Pb, Mn, Hf, Co, Zn, Zr o Cu, o quelatos metálicos, especialmente los de los metales Hf, Al, Ti o Zr, o compuestos organometálicos, tales como por ejemplo compuestos de organoestaño. Los ejemplos de carboxilatos metálicos son los estearatos de Pb, Mn o Zn, los octoatos de Co, Zn o Cu, los naftenatos de Mn y Co por los correspondientes linoleatos o talatos (aceite elevado, que contiene ácidos de rosina, ácidos oleico y linoleico). Los ejemplos de quelatos metálicos son los quelatos de aluminio, titanio o circonio de acetil acetona, acetato de etilacetilo, salicilaldehído, salicilaldoxima, o-hidroxiacetofenona o acetato de etil-trifluoroacetilo y los alcóxidos de esos metales.

40 Los ejemplos de compuestos de organoestaño son óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño y dioctoato de dibutilestaño. Los ejemplos de aminas son especialmente aminas terciarias tales como, por ejemplo, tributilamina, trietanolamina, N-metildietanolamina, N-dimetiletanolamina, N-etilmorfolina, N-metilmorfolina y diazabicyclooctano (trietilendiamina) y las sales de los mismos. Los ejemplos adicionales son sales de amonio cuaternario, tales como por ejemplo cloruro de trimetilbencilamonio. Como catalizadores de curado también es posible usar fosfinas tales como, por ejemplo, trifenilfosfina. Los catalizadores adecuados también se describen, por ejemplo, en J. Bielemann Lackadditive, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1998, páginas 244-247. Los ejemplos son ácidos carboxílicos tales como, por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico, ácido dodecilbenceno-sulfónico, ácido dinonilnaftalenosulfónico y ácido dinonilnaftalenodisulfónico. También se pueden usar, por ejemplo, ácidos sulfónicos latentes o bloqueados, siendo posible que para el bloqueo del ácido sean iónicos o no iónicos.

55 Los catalizadores de este tipo se usan en concentraciones habituales en la técnica y conocidas por la persona con

experiencia.

5 Para acelerar la fotopolimerización, se pueden añadir aminas como aditivos adicionales (D), especialmente aminas terciarias, por ejemplo tributilamina, trietanolamina, éster etílico del ácido p-dimetilaminobenzoico, cetona de Michler, N-metil-dietanolamina, N-dimetiletanolamina, N-etil-morfolina, N-metilmorfolina, diazabicyclooctano (trietilendiamina),  
 10 18-diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN) y sales de los mismos. Los ejemplos adicionales son sales de amonio cuaternario, por ejemplo cloruro de trimetilbencilamonio. La acción de las aminas se puede reforzar añadiendo cetonas aromáticas del tipo benzofenona. Las aminas que son adecuadas como agentes de captura de oxígeno son, por ejemplo, N,N-dialquilanilinas como se describe en el documento EP 339 841. Los aceleradores, iniciadores y auto-oxidantes adicionales son tioles, tioéteres, disulfuros y fosfinas como se describe, por ejemplo, en los documentos EP 438 123 y GB 2 180 358.

En la técnica también es posible añadir reactivos de transferencia de cadena habituales a las composiciones de acuerdo con la invención. Los ejemplos son mercaptanos, aminas y benzotiazol.

15 La fotopolimerización también se puede acelerar mediante adición, como aditivos adicionales (D), de fotosensibilizadores, que desplazan o amplían la sensibilidad espectral. Estos incluyen especialmente compuestos de carbonilo aromático tales como, por ejemplo, derivados de benzofenona, derivados de tioxantona, incluyendo especialmente tioxantona de isopropilo, derivados de antraquinona y derivados de 3-acilcumarina, terfenilo, estiril cetonas, y 3-(aróilmetileno)-tiazolinas, canforquinona y también colorantes de eosina, rodamina y eritrosina.

20 Las aminas mencionadas anteriormente, por ejemplo, también se pueden contemplar como fotosensibilizadores. Los ejemplos de compuestos sensibilizadores adecuados (D) se desvelan en el documento WO 06/008251, página 36, línea 30 a la página 38, línea 8.

25 El proceso de curado, especialmente de composiciones pigmentadas (por ejemplo, pigmentadas con dióxido de titanio), también se puede ver asistido con la adición de un aditivo adicional (D) que, en condiciones térmicas, es un componente que forma de radicales libres, por ejemplo un compuesto azo, por ejemplo 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), un triazeno, un sulfuro de diazo, un pentazadieno o un compuesto peroxi tal como un hidroperóxido o peroxicarbonato, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo como se describe, por ejemplo, en el documento EP 245 639.

Los aditivos habituales adicionales (D) son - dependiendo del uso pretendido - agentes de blanqueamiento fluorescentes, cargas, por ejemplo caolín, talco, barita, yeso, tiza o cargas de tipo silicato, agentes humectantes o mejoradores del flujo.

30 Para el curado de revestimientos gruesos y pigmentados, la adición de microesferas de vidrio o fibras de vidrio en polvo es adecuada, como se describe, por ejemplo, en el documento US 5 013 768.

35 Las formulaciones también pueden comprender colorantes y/o pigmentos de color blanco o coloreados [como aditivo adicional (D)]. Dependiendo del uso pretendido, se pueden usar pigmentos tanto inorgánicos como orgánicos. La persona experta en la materia conocerá los aditivos de este tipo; unos pocos ejemplos son pigmentos de dióxido de titanio, por ejemplo del tipo rutilo o anatasa, negro de carbono, óxido de cinc, por ejemplo blanco de cinc, óxidos de hierro, por ejemplo óxido de hierro amarillo, óxido de hierro rojo, cromo amarillo, cromo verde, níquel titanio amarillo, azul ultramarino, azul cobalto, vanadato de bismuto, amarillo de cadmio o rojo de cadmio. Los ejemplos de pigmentos orgánicos son pigmentos mono- o bis-azo, y también complejos metálicos de los mismos, pigmentos de ftalocianina, pigmentos policíclicos, por ejemplo pigmentos de perileno, antraquinona, tioíndigo, quinacridona o  
 40 trifenilmetano, y también pigmentos de diceto-pirrolpirrol, isoindolinona, por ejemplo tetracloroisoindolinona, isoindolina, dioxazina, benzoimidazolona y quinoftalona.

Los pigmentos se pueden usar en las formulaciones de forma individual o en mezcla.

45 Los pigmentos se añaden a las formulaciones, de acuerdo con el uso pretendido, en cantidades habituales en la técnica, por ejemplo en una cantidad de un 1 a 60 % en peso, o de un 10 a un 30 % en peso, basándose en la masa total.

Las formulaciones también pueden comprender, por ejemplo, colorantes orgánicos a partir de una amplia diversidad de clases. Los ejemplos son colorantes azo, colorantes de metino, colorantes de antraquinona o colorantes de complejo metálico. Las concentraciones habituales son, por ejemplo, de un 0,1 a un 20 %, especialmente de un 1 a un 5 %, basándose en la masa total.

50 La selección de los aditivos se basa en el campo de uso en particular en las propiedades deseadas en ese campo.

Un objeto de la invención también es una composición fotopolimerizable como se ha descrito anteriormente como

aditivo adicional (D) que comprende un pigmento o colorante o una mezcla de pigmentos o colorantes, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Los aditivos (D) que se han descrito anteriormente en el presente documento son habituales en la técnica y por consiguiente se usan en cantidades habituales en la técnica.

5 Por supuesto, es posible usar mezclas del compuesto de la invención con fotoiniciadores conocidos (C), por ejemplo mezclas con alcanfor quinona; benzofenona, derivados de benzofenona, tales como 2,4,6-trimetilbenzofenona, 2-  
 10 metilbenzofenona, 3-metilbenzofenona, 4-metilbenzofenona, 2-metoxicarbonilbenzofenona, 4,4'-bis(clorometil)benzofenona, 4-clorobenzofenona, 4-fenilbenzofenona, 3,3'-dimetil-4-metoxi-benzofenona, [4-(4-  
 metilfeniltio)fenil]-fenilmetanona, 2-benzoilbenzoato de metilo, 3-metil-4'-fenilbenzofenona, 2,4,6-trimetil-4'-  
 15 fenilbenzofenona, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona; compuestos de cetal, tales como por ejemplo bencildimetilcetal; acetofenona, derivados de acetofenona, por ejemplo  $\alpha$ -hidroxicicloalquil fenil  
 cetonas o  $\alpha$ -hidroxialquil fenil cetonas, tales como por ejemplo 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propanona, 1-hidroxi-  
 20 ciclohexil-fenil-cetona, 1-(4-dodecilbenzoil)-1-hidroxi-1-metil-etano, 1-(4-isopropilbenzoil)-1-hidroxi-1-metil-etano, 1-  
 [4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona; 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil}-2-  
 metil-propan-1-ona; 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona;  $\alpha$ -hidroxi  
 cetonas oligoméricas; dialcoxiacetofenonas,  $\alpha$ -hidroxi o  $\alpha$ -aminoacetofenonas, por ejemplo (4-metilbenzoil)-1-  
 25 metil-1-morfolinoetano, (4-morfolinobenzoil)-1-bencil-1-dimetilaminopropano, (4-morfolinobenzoil)-1-(4-metilbencil)-1-  
 dimetilaminopropano, (4-(2-hidroxietil)aminobenzoil)-1-bencil-1-dimetilaminopropano), (3,4-dimetoxibenzoil)-1-bencil-  
 1-dimetilaminopropano; 4-aróil-1,3-dioxolanos, benzoín alquil ésteres y bencil cetales, por ejemplo dimetil bencil  
 30 cetal, ésteres fenilgloxálicos y derivados de los mismos, por ejemplo  $\alpha$ -oxo bencenoacetato de metilo, éster de 2-(2-  
 hidroxietoxi)-etilo del ácido oxo-fenil-acético, ésteres fenilgloxálicos diméricos, por ejemplo éster de 1-metil-2-[2-(2-  
 oxo-2-fenil-acetoxi)-propoxi]-etilo del ácido oxo-fenil-acético; ésteres de oxima, por ejemplo 1-[4-(feniltio)fenil]-2-(O-  
 benzoíloxima) de 1,2-octanodiona, 1-[9-etil-6-(2-metilbenzoil)-9H-carbazol-3-il]-1-(O-acetiloxima) de etanona, 9-oxo-  
 2-(O-acetiloxima) de 9H-tioxanten-2-carboxaldehído o por ejemplo una combinación de ésteres de oxima con  $\alpha$ -  
 25 amino cetonas, por ejemplo una combinación de (4-morfolinobenzoil)-1-bencil-1-dimetil-aminopropano con [4-(2-  
 metilfenilcarboxi)fenil]-bis[4-(O-acetiloximino)fenil] amina; perésteres, por ejemplo, perésteres de tetracarboxílicos  
 benzofenona como se describe por ejemplo en el documento EP 126541, óxidos de monoacil fosfina, por ejemplo  
 30 óxido de (2,4,6-trimetilbenzoil)difenilfosfina, éster de etilo del ácido (2,4,6-trimetilbenzoil fenil) fosfinico; óxidos de  
 bisacilfosfina, por ejemplo óxido de bis(2,6-dimetoxi-benzoil)-(2,4,4-trimetil-pentil)-fosfina, óxido de bis(2,4,6-  
 trimetilbenzoil)-fenilfosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-2,4-dipentoxifenilfosfina, óxidos de trisacilfosfina,  
 halometiltriazinas, por ejemplo 2-[2-(4-metoxi-fenil)-vinil]-4,6-bis-triclorometil-[1.3.5]triazina, 2-(4-metoxi-fenil)-4,6-bis-  
 35 triclorometil-[1.3.5]triazina, 2-(3,4-dimetoxi-fenil)-4,6-bis-triclorometil-[1.3.5]triazina, 2-metil-4,6-bis-triclorometil-  
 [1.3.5]triazina, hexaarilbisimidazol / sistemas coiniadores, por ejemplo orto-clorohexafenil-bisimidazol combinado  
 con 2-mercaptobenzotiazol, compuestos de ferroceno, o titanocenos, por ejemplo bis(ciclopentadienil)-bis(2,6-  
 difluoro-3-pirril-fenil)titanio. Además, como iniciadores se pueden usar compuestos de borato.

Muchos de dichos fotoiniciadores adicionales (C) están disponibles en el mercado, por ejemplo con los nombres comerciales DAROCUR® y IRGACURE® de Ciba Inc.

40 La composición fotopolimerizable como se ha descrito anteriormente por ejemplo comprende de un 0,05 a un 15 %  
 en peso, preferentemente de un 0,1 a un 5 % en peso, del fotoiniciador (B) o los fotoiniciadores (B) + (C), basándose  
 en la composición.

Las composiciones de acuerdo con la invención se pueden usar para diversos fines, por ejemplo en revestimientos  
 de sobrepresión, como tinta de impresión, por ejemplo tinta de impresión de pantalla, tinta para offset o flexo  
 impresión, tinta para inyección de tinta, tinta para impresión para hoja suministrada, tinta para electrofotografía, tinta  
 para calcografía, como revestimientos transparentes, revestimientos de color blanco o revestimientos pigmentados  
 45 con color, por ejemplo para madera o metal, como revestimientos en polvo, como pinturas, entre otros para papel,  
 madera, metal o plástico, como pinturas curables con la luz del día para marcado de estructuras y carreteras,  
 pinturas para edificios, construcciones, vehículos, etc., para procesos de reproducción fotográfica, para materiales  
 de registro holográfico, para procesos de grabación de imágenes o en la producción de placas de impresión que se  
 pueden desarrollar usando disolventes orgánicos o usando medios acuosos alcalinos, para la producción de  
 50 máscaras para serigrafía, como compuestos de relleno dental, como adhesivos, como adhesivos sensibles a la  
 presión, como resinas laminares, como resistencias para ataque químico o resistencias permanentes, películas tanto  
 líquidas como secas, como películas dieléctricas fotosensibles y como máscaras de soldadura para circuitos  
 electrónicos, como resistencias en la producción de filtros de color para cualquier tipo de pantalla o en la creación de  
 estructuras para la fabricación de pantalla se plasma y pantallas electroluminescentes, en la producción de  
 55 conmutadores ópticos, rejillas ópticas (rejillas de interferencia), en la fabricación de artículos tridimensionales por  
 curado en la masa (curado con UV en moldes transparentes) o de acuerdo con el proceso de estereolitografía, tal  
 como se describe en, por ejemplo, el documento US 4 575 330, en la fabricación de materiales compuestos (por  
 ejemplo, poliésteres de estireno que pueden incluir fibras de vidrio y/u otras fibras y otros adyuvantes) de  
 revestimientos en composiciones con capas de gel y gruesas, en el revestimiento o sellado de componentes  
 60 electrónicos o como revestimientos para fibras ópticas. Las composiciones también son adecuadas para la

producción de lentes ópticas, por ejemplo lentes de contacto por ejemplo o lentes de Fresnel, y también en la fabricación de aparatos, agentes auxiliares o implantes médicos. Las composiciones también se pueden usar para la preparación de geles que tengan propiedades termotrópicas. Los geles de este tipo se describen, por ejemplo, en los documentos DE 197 00 064 y EP 678 534.

- 5 El fotocurado adicional es de gran importancia para aplicaciones de impresión, ya que el tiempo de secado de la tinta es un factor crítico para la tasa de producción de productos gráficos, y debería estar en el orden de fracciones de segundos. Las tintas curables con UV son particularmente importantes para impresión de pantalla, tintas offset, tintas para inyección de tinta, tintas de impresión flexográfica, tinta para calcografías, tintas electrofotográficas, tintas para impresión de hoja suministrada, barnices o imprimaciones de sobreimpresión.
- 10 Como ya se ha mencionado anteriormente, las nuevas mezclas de fotoiniciador también son altamente adecuadas para producir placas de impresión por ejemplo placas de flexo impresión o placas de impresión offset. La presente solicitud usa, por ejemplo, mezclas de poliamidas lineales solubles o caucho de estireno/butadieno y/o estireno/isopreno, poliácridatos o polimetil metacrilatos que contienen grupos carboxilo, alcoholes de polivinilo o acrilatos de uretano con monómeros fotopolimerizables, por ejemplo acrilamidas y/o metacrilamidas, o acrilatos y/o metacrilatos, y un fotoiniciador. Las películas y placas de estos sistemas (húmedas o secas) se exponen sobre el negativo (o positivo) del original impreso, y las partes sin curar se retiran lavando posteriormente usando un disolvente o soluciones apuestas apropiados.

Las tintas de impresión son conocidas por la persona experta en la materia, se usan ampliamente en la técnica y se describen en la bibliografía.

- 20 Por ejemplo, se trata de tintas de impresión pigmentadas y tintas de impresión coloreadas con colorantes.

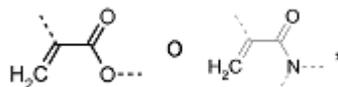
Una tinta de impresión es, por ejemplo, una dispersión líquida o en forma de pasta que comprende colorantes (pigmentos o colorantes), aglutinantes y también opcionalmente disolventes y/u opcionalmente agua y aditivos. En una tinta de impresión líquida, el aglutinante y, si fuera aplicable, los aditivos por lo general se disuelven en un disolvente. Las viscosidades habituales en el viscosímetro de Brookfield son, por ejemplo, de 20 a 5000 mPa·s, por ejemplo de 20 a 1000 mPa·s, para tintas de impresión líquidas. Para tintas de impresión en forma de pasta, los valores varían, por ejemplo, de 1 a 100 Pas, preferentemente de 5 a 50 Pas. La persona experta en la materia está familiarizada con los ingredientes y composiciones de tintas de impresión. Los pigmentos adecuados, como las formulaciones de tinta de impresión habituales en la técnica, por lo general se conocen y se describen ampliamente.

- 30 De forma ventajosa, las tintas de impresión comprenden pigmentos en una concentración, por ejemplo, de un 0,01 a un 40 % en peso, preferentemente de un 1 a un 25 % en peso, especialmente de un 5 a un 15 % en peso, basándose en el peso total de la tinta de impresión.

Las tintas de impresión se pueden usar, por ejemplo, para impresión de calcografía, impresión de grabado, impresión flexográfica, impresión en pantalla, impresión offset, litografía o impresión de inyección de tinta continua o gota a gota en materia el tratado previamente de acuerdo con el proceso de la invención usando formulaciones generalmente conocidas, por ejemplo en publicación, embalaje o envío, en logística, en publicidad, en impresión de seguridad o en el campo de equipo de oficina.

- Las tintas de impresión adecuadas son tanto tintas de impresión a base de disolvente como tintas de impresión a base de agua.

- 40 Por ejemplo, son de interés las tintas de impresión basadas en acrilato acuoso. Se debe entender que las tintas de este tipo incluyen polímeros o copolímeros que se obtienen por polimerización de al menos un monómero que contiene un grupo



- 45 y que se disuelven en agua o un disolvente orgánico que contiene agua. Los disolventes orgánicos adecuados son disolventes miscibles en agua usados habitualmente por la persona experta en la materia are, por ejemplo alcoholes, tales como metanol, etanol e isómeros de propanol, butanol y pentanol, etilenglicol y éteres del mismo, tales como etilenglicol metil éter y etilenglicol etil éter, y cetonas, tales como acetona, etil metil cetona o ciclo, por ejemplo isopropanol. Son preferentes agua y alcoholes.

Las tintas de impresión adecuadas comprenden, por ejemplo, como aglutinante principalmente un polímero o copolímero de acrilato y el disolvente se selecciona, por ejemplo, entre el grupo que consiste en agua, alcoholes C<sub>1</sub>-

C<sub>5</sub>, etilenglicol, 2-(alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-etanol, acetona, etil metil cetona y cualquier mezcla de los mismos.

Además del aglutinante, las tintas de impresión también pueden comprender aditivos habituales conocidos por la persona experta en la materia en concentraciones habituales.

5 Para calcografía o impresión flexográfica, una tinta de impresión se prepara normalmente por dilución de un concentrado de tinta de impresión y a continuación se puede usar de acuerdo con métodos conocidos *per se*.

Las tintas de impresión, por ejemplo, también pueden comprender sistemas de alquido que se secan de forma oxidativa.

Las tintas de impresión se secan de una manera conocida habitualmente en la técnica, opcionalmente con calentamiento del revestimiento.

10 Una composición de tinta de impresión acuosa adecuada comprende, por ejemplo, un pigmento o una combinación de pigmentos, un dispersante y un aglutinante.

Por lo tanto, un objeto de la invención también es una composición fotopolimerizable como se ha descrito anteriormente como aditivo adicional (D) que comprende un dispersante o una mezcla de dispersantes, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

15 Los dispersantes que se tienen en consideración incluyen, por ejemplo, dispersantes habituales, tales como dispersantes solubles en agua basándose en uno o más productos de condensación de ácido arilsulfónico/formaldehído o en uno o más fenoles oxalquilados solubles en agua, dispersantes no iónicos o ácidos poliméricos. Los dispersantes de este tipo se conocen y se describen, por ejemplo, en los documentos US-A-5 186 846 y DE-A-197 27 767. Del mismo modo se conocen fenoles oxalquilados adecuados y se describen, por ejemplo, 20 en los documentos US-A-4 218 218 y DE-A-197 27 767. Los dispersantes no iónicos adecuados son, por ejemplo, aductos de óxido de alquileno, productos de polimerización de vinilpirrolidona, acetato de vinilo o alcohol vinílico y co- o ter-polímeros de vinil pirrolidona con acetato de vinilo y/o alcohol vinílico.

Por ejemplo, también es posible usar ácidos poliméricos que actúan como dispersantes así como aglutinantes.

25 Los ejemplos de componentes aglutinantes adecuados que se pueden mencionar incluyen monómeros que contienen grupo (met-)acrilato, monómeros que contienen grupo vinilo y/o, dependiendo de la aplicación pretendida, monómeros que contienen grupo epoxi, prepolímeros y polímeros y mezclas de los mismos. Los ejemplos adicionales son acrilatos de melamina y acrilatos de silicona. Los compuestos de acrilato también se pueden modificar de forma no iónica (por ejemplo, proporcionados con grupos amino) o se puede modificar de forma iónica (por ejemplo, proporcionados con grupos ácido o grupos amonio) y se usan en forma de dispersiones o emulsiones 30 acuosas (por ejemplo, documento EP-A-704 469, documento EP-A-12 339). Además, para obtener la viscosidad deseada los polímeros de acrilato sin disolvente se pueden mezclar con los denominados diluyentes reactivos, por ejemplo monómeros que contienen grupo vinilo. Los componentes de aglutinante adecuados adicionales son compuestos que contienen grupo epoxi.

35 Las composiciones tinta de impresión también pueden comprender como componente adicional, por ejemplo, un agente que tenga acción de retención de agua (humectante), por ejemplo alcoholes polihídricos, polialquilenglicoles, que haga que las composiciones sean especialmente adecuadas para impresión con inyección de tinta.

40 Se entenderá que las tintas de impresión pueden comprender agentes auxiliares adicionales, ya que son habituales especialmente para tintas de inyección de tinta (acuosas) y en las industrias de impresión y revestimiento, por ejemplo conservantes (tales como glutardialdehído y/o tetrametilolacetilenurea, antioxidantes, agentes desgasificadores/desespumantes, reguladores de la viscosidad, mejoradores de flujo, agentes antisedimentación, mejoradores de brillo, lubricantes, promotores de adhesión, agentes anti-revestimiento, agentes de montaje, agentes emulgentes, estabilizantes, agentes hidrófobos, estabilizantes de luz, mejoradores de la manipulación y agentes antiestáticos. Cuando los agentes de este tipo están presentes en las composiciones, su cantidad total es por lo general  $\leq 1\%$  en peso, basándose en el peso de la preparación.

45 Las tintas de impresión incluyen, por ejemplo, las que comprenden un colorante (con un contenido total de colorantes por ejemplo de un 1 a un 35 % en peso, basándose en el peso total de la tinta). Los tintes adecuados para la coloración de tales tintas de impresión son conocidos por la persona experta en la materia y están ampliamente disponibles en el mercado, por ejemplo en Ciba Spezialitatenchemie AG, Basilea.

50 Las tintas de impresión de este tipo pueden comprender disolventes orgánicos, por ejemplo disolventes orgánicos miscibles en agua, por ejemplo alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, amidas, cetonas o alcoholes de cetona, éteres, compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, polialquilenglicoles, alquilenglicoles C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y tioglicoles, polioles adicionales,

por ejemplo glicerol y alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éteres de alcoholes polihídricos, normalmente en una cantidad de un 2 a un 30 % en peso, basándose en el peso total de la tinta de impresión.

Las tintas de impresión también deben comprender, por ejemplo, agentes solubilizantes, por ejemplo ε-caprolactama.

5 Las tintas de impresión pueden comprender, entre otros con el fin de ajustar la viscosidad, agentes espesantes de origen natural o sintético. Los ejemplos de agentes espesantes incluyen espesantes de alginato disponibles en el mercado, éteres de almidón o éteres de harina de algarrobo. Las tintas de impresión comprenden tales agentes espesantes por ejemplo en una cantidad de un 0,01 a un 2 % en peso, basándose en el peso total de la tinta de impresión.

10 También es posible que las tintas de impresión comprendan sustancias de tamponamiento, por ejemplo bórax, borato, fosfato, polifosfato o citrato, en cantidades por ejemplo de un 0,1 a un 3 % en peso, para establecer un valor de pH por ejemplo de 4 a 9, especialmente de 5 a 8,5.

Como aditivos adicionales, las tintas de impresión de este tipo pueden comprender tensioactivos o humectantes. Los tensioactivos que se tienen en consideración incluyen tensioactivos aniónicos y no iónicos disponibles en el mercado. Los humectantes que se tienen en consideración incluyen, por ejemplo, urea o una mezcla de lactato sódico (ventajosamente en forma de una solución acuosa de un 50 a un 60 %) y glicerol y/o propilenglicol en cantidades por ejemplo de un 0,1 a un 30 % en peso, especialmente de un 2 a un 30 % en peso, en las tintas de impresión.

Además, las tintas de impresión también pueden comprender aditivos habituales, por ejemplo agentes reductores de espuma o especialmente sustancias que inhiben el crecimiento de hongos y/o materias. Los aditivos de este tipo normalmente se usan en cantidades de un 0,01 a un 1 % en peso, basándose en el peso total de la tinta de impresión.

Las tintas de impresión también se pueden reparar una manera habitual mezclando los componentes individuales en conjunto, por ejemplo en la cantidad de agua deseada.

25 Como ya se ha mencionado, dependiendo de la naturaleza del uso, puede ser necesario por ejemplo que la viscosidad u otras propiedades físicas de la tinta de impresión, especialmente las propiedades que influyen en la afinidad de la tinta de impresión con respecto al sustrato en cuestión, se adapten en consecuencia.

Las tintas de impresión también son adecuadas, por ejemplo, para su uso en sistemas de registro del tipo en el que una tinta de impresión se expresa a partir de una pequeña abertura en forma de gotitas que se dirigen hacia un sustrato en el que se forma una imagen. Los sustratos adecuados son, por ejemplo, materiales de fibra textil, papel, plástico o láminas de aluminio tratados previamente con el proceso de acuerdo con la invención. Los sistemas de registro adecuados son por ejemplo impresoras de inyección de tinta disponibles en el mercado.

Se da preferencia a procesos de impresión en los que se usan tintas de impresión acuosas.

Las formulaciones de tinta de inyección de tinta comprenden preferentemente ésteres de epoxi (met)acrilado; poliésteres (met)acrilados o poliésteres que contienen grupo vinil éter, poliuretanos (met)acrilados, poliéteres y polioles.

Un componente preferente usado en inyección de tinta curable con UV son acrilatos que se han modificado por reacción con aminas primarias o secundarias, como se describe, por ejemplo, en los documentos US3844916, EP280222, US5482649 o US5734002. Los acrilatos modificados con amina de este tipo también se denominan aminoacrilatos. Los ejemplos ya se han proporcionado anteriormente en el presente documento. Se sabe que en presencia de sistemas de aminoacrilatos curables con UV muestran un aumento del rendimiento de curado. Son útiles para superar la inhibición de oxígeno observada por lo general para reacciones de polimerización inducida por radicales, especialmente para sistemas de baja viscosidad como inyección de tinta curable con UV.

45 Será evidente que las mezclas de todos estos monómeros, prepolímeros, polímeros y oligómeros mencionados se pueden usar en las composiciones de tinta que comprenden el nuevo fotoiniciador de acuerdo con la presente invención.

La cantidad del monómero, oligómero o prepolímero fotopolimerizable en este sentido es por ejemplo de un 10 a un 80 % en peso, preferentemente de un 10 a un 60 % en peso.

Las tintas que comprenden el fotoiniciador de la presente invención también pueden comprender además de componentes polimerizables por radicales composiciones curables catiónicas que tienen una baja viscosidad que

comprenden al menos un epóxido Alifático o aromático, al menos un poliol o polivinil polioles como se ha mencionado anteriormente, y al menos un fotoiniciador generador de cationes. Un número de estos epóxidos se conocen bien en la técnica y están disponibles en el mercado. Los fotoiniciadores que se pueden usar en las composiciones fotocurables catiónicas son, por ejemplo, sales de aril yodonio y sales de aril sulfonio.

- 5 Se hace énfasis en los *sistemas híbridos* tales que contienen materiales de partida polimerizables por vía catiónica y por vía radicalaria y fotopolimerizables. Los ejemplos de sistemas polimerizables por vía catiónica incluyen éteres cíclicos, especialmente epóxidos y oxetanos, y también vinil éteres y compuestos que contienen hidroxilo. También se pueden usar compuestos de lactona y tioéteres cíclicos así como tioéteres. Los ejemplos adicionales incluyen resinas aminoplásticas o resinas de resol fenólico. Estas son especialmente resinas de melamina, urea, epoxi, 10 fenólicas, acrílicas, poliéster y alquido, pero especialmente mezclas de resinas acrílicas, poliéster o alquido con una resina de melamina. Las resinas curables con radiación contienen compuestos etilénicamente insaturados, especialmente resinas de (met)acrilato. Los ejemplos también se han proporcionado anteriormente.

- Además, son interesantes los sistemas híbridos que se fotopolimerizan en una primera etapa y que a continuación se reticular a través de tratamiento posterior térmico en una segunda etapa o viceversa. Los sistemas híbridos de 15 este tipo comprenden un compuesto insaturado en mezcla con componentes que forman película no fotopolimerizables. Estos pueden ser, por ejemplo, polímeros de secado por vía física o soluciones de los mismos en disolventes orgánicos, por ejemplo nitrocelulosa o acetobutirato de celulosa. Sin embargo, también pueden ser resinas curables por vía química o por vía térmica, por ejemplo poliisocianatos, poliepóxidos o resinas de melamina.

- Otras composiciones adecuadas por ejemplo tintas de inyección de tinta son composiciones de *doble curado*, que se curan primero con calor y posteriormente con irradiación de UV o electrones, o viceversa, y cuyos componentes 20 contienen dobles enlaces etilénicos como se ha descrito anteriormente capaces de reaccionar sobre la irradiación con luz UV en presencia de un fotoiniciador, en el contexto de la invención el nuevo fotoiniciador de fórmula (1) como se ha descrito anteriormente.

- Las tintas de inyección de tinta contienen por ejemplo un colorante. Se puede seleccionar una amplia variedad de 25 colorantes y pigmentos orgánicos e inorgánicos, solos o en combinación para su uso en composiciones de tinta de inyección de tinta; la persona experta en la materia está familiarizada con la elección apropiada. Las partículas de pigmento deberían ser lo suficientemente pequeñas (de 0,005 a 15 µm) para permitir el flujo libre de la tinta en las boquillas de eyección. Las partículas de pigmento deberían tener preferentemente de 0,005 a 1 µm.

Las dispersiones muy finas de pigmentos y su preparación se desvelan por ejemplo el documento US5538548.

- 30 Las tintas comprenden preferentemente un contenido total de colorante de un 1 a un 35 % en peso, en particular de un 1 a un 30 % en peso, y preferentemente de un 1 a un 20 % en peso, basándose en el peso total de la tinta. En el presente documento como límite inferior es preferente un límite de un 2,5 % en peso, en particular un 5 % en peso, y preferentemente un 7,5 % en peso.

- Los colorantes adecuados son por ejemplo polvos de pigmento puro tales como Cyan IRGALITE® Blue GLO (Ciba 35 Inc.) o preparaciones de pigmento tales como preparaciones de pigmento MICROLITH.

- Las tintas de inyección de tinta pueden incluir una diversidad de aditivos adicionales tales como por ejemplo 40 tensioactivos, biocidas, agentes de tamponamiento, agentes antimoho, agentes para ajuste del pH, agentes para el ajuste de la conductividad eléctrica, agentes quelantes, agentes anticorrosión, inhibidores de la polimerización, estabilizantes de luz, y similares. Si se desea, los aditivos de este tipo se pueden incluir en las tintas de inyección de tinta en cualquier cantidad eficaz.

Un campo de uso preferente comprende revestimientos de sobreimpresión y también revestimientos finos pigmentados (espesor de la capa <20 µm), por ejemplo tintas de impresión que se usan en métodos de impresión 45 tales como, por ejemplo, impresión flexográfica, impresión offset, impresión en pantalla, impresión de calcografía, impresión de grabado, impresión tipográfica, impresión de tampón e impresión de inyección de tinta.

- Los revestimientos de sobre impresión por lo general comprenden compuestos etilénicamente insaturados tales 50 como acrilatos oligoméricos y/o monoméricos. También se pueden incluir acrilatos de amina.

Como se ha mencionado anteriormente en el presente documento, los revestimientos de sobreimpresión y las tintas de impresión también pueden comprender adicionalmente fotoiniciadores y coiniadores.

- Por lo tanto, un objeto de la invención es una composición fotopolimerizable como se ha descrito anteriormente, que 55 es una tinta de impresión, en particular una tinta de impresión offset, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

El fotoiniciador de fórmula (1) de acuerdo con la invención también es adecuado para su uso en adhesivos curables con UV; por ejemplo en la preparación de adhesivos sensibles a la presión, adhesivos de laminación, adhesivos de fusión en caliente, adhesivos de curado de humedad, adhesivos de silano reactivos o selladores de silano reactivos y similares, y aplicaciones relacionadas. Dichos adhesivos pueden ser adhesivos termofusibles, así como adhesivos resistentes al agua o disolventes, adhesivos sin disolvente líquidos o adhesivos reactivos de 2 partes. En particular son adecuados los adhesivos sensibles a la presión (PSA), por ejemplo adhesivos sensibles a la presión de fusión en caliente curables con UV. Dichos adhesivos por ejemplo comprenden al menos un componente de caucho, al menos un componente de resina como agente de pegado y al menos un componente oleoso, por ejemplo en la proporción de peso de 30:50:20. Las sustancias de pegado adecuadas son resinas naturales o sintéticas. La persona experta en la materia conoce los compuestos adecuados correspondientes así como los componentes o cauchos oleosos adecuados.

Los adhesivos polimerizados previamente que contienen los isocianatos, por ejemplo en forma bloqueada, se pueden procesar a alta temperatura y revestirse sobre el sustrato después del proceso de fusión en caliente, a continuación se consigue el curado completo mediante una etapa de curado adicional que implica los isocianatos bloqueados, que se realiza por fotoactivación del catalizador fotolátente.

Los compuestos de acuerdo con la invención también se pueden usar como iniciadores para procesos de polimerización en emulsión, perla o suspensión o como iniciadores de polimerización para la fijación de estados de orientación de monómeros y oligómeros líquidos-cristalinos, o como iniciadores para la fijación de colorantes sobre materiales orgánicos.

Los compuestos de acuerdo con la invención y mezclas de los mismos también se pueden usar como fotoiniciadores o sistemas fotoiniciadores de radicales libres para revestimientos en polvo curables por radiación. Los revestimientos en polvo pueden basarse en resinas sólidas y monómeros que contienen dobles enlaces reactivos, por ejemplo maleatos, fumaratos, vinil éteres, (met)acrilatos, (met)acrilamidas y mezclas de los mismos. Un revestimiento en polvo curables con UV de radicales libres se puede formular mezclando resinas de poliéster y saturadas con acrilamidas sólidas (por ejemplo éster de metilo de metilacrilamido-glicolato) y un fotoiniciador de radicales libres de acuerdo con la invención, por ejemplo como se describe en la conferencia "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 de M. Wittig y Th. Gohmann. Los revestimientos en polvo curables con UV de radicales libres también se pueden formular mezclando resinas de poliéster insaturadas con acrilatos sólidos, metacrilatos o vinil éteres y un fotoiniciador (o mezcla de fotoiniciadores) de acuerdo con la invención. Los revestimientos en polvo también pueden comprender aglutinantes, como se describe, por ejemplo, en los documentos DE 4 228 514 y EP 636 669. Las formulaciones de revestimiento en polvo que se describen en el documento EP 636 669 comprenden, por ejemplo, a) una resina insaturada del grupo de poliésteres insaturados (semi)cristalinos o amorfos, poliácrlatos insaturados o mezclas de los mismos con poliésteres insaturados, dando preferencia especial a los obtenidos a partir del ácido maleico o ácido fumárico; b) un agente de reticulación oligomérico o polimérico que contiene grupos funcionales vinil éter, vinil éster o (met)acrilato, dando preferencia especial a oligómeros de vinil éter, por ejemplo uretanos funcionalizados con divinil éter; c) el fotoiniciador.

Los revestimientos en polvo, curables con UV también pueden comprender pigmentos de color blanco o coloreados. Por consiguiente, por ejemplo, se puede usar preferentemente dióxido de rutilo y titanio en concentraciones de hasta un 50 % en peso para obtener un revestimiento en polvo curado con buena capacidad de ocultación. El proceso comprende normalmente la pulverización electrostática o tribostática del polvo sobre el sustrato, por ejemplo metal o madera, la fusión del polvo como resultado del calentamiento y, después de que se haya formado una película lisa, curado por radiación del revestimiento usando luz ultravioleta y/o visible, lámparas de mercurio de media presión, lámparas de halógenos metálicos o lámparas de xenón. Una ventaja particular de los revestimientos en polvo curables por radiación en comparación con los correspondientes revestimientos termocurables es que el tiempo de flujo después de la fusión de las partículas de polvo se puede prolongar si se desea con la formación de un revestimiento liso de alto brillo. A diferencia de los sistemas curables por vía térmica, se pueden formular revestimientos en polvo curables por radiación de manera que se fundan a temperaturas relativamente bajas, sin el efecto indeseable de una reducción de la vida útil. Por esta razón también son adecuados como revestimientos para sustratos sensibles al calor, por ejemplo madera o plásticos. Sin embargo, si los revestimientos en polvo se van a aplicar a sustratos no sensibles al calor, por ejemplo metales (revestimientos de vehículo), también es posible conseguir una disponibilidad de formulaciones de revestimiento en polvo de "doble curado" usando los fotoiniciadores de acuerdo con la invención. La persona experta en la materia conocerá las formulaciones de este tipo; éstas se curan tanto por vía térmica como también por medio de UV y se pueden encontrar, por ejemplo, en el documento US 5 922 473.

Los compuestos de acuerdo con la invención también se pueden usar en forma de una dispersión acuosa, por ejemplo de un 0,5 - 5 %, preferentemente de un 0,5 - 2 %, en dispersiones de polímero, por ejemplo en dispersiones acuosas de poliuretano, las denominadas PUD.

Las composiciones fotocurables de acuerdo con la invención son adecuadas, por ejemplo, como sustancias de revestimiento a sustratos de todos los tipos, por ejemplo madera, textiles, papel, cerámica, vidrio, plásticos tales

como poliésteres, polietileno tereftalato, poliolefinas o acetato de celulosa, especialmente en forma de películas, y también metales tales como Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg o Co y GaAs, Si o SiO<sub>2</sub> a los que se va a aplicar una capa protectora o, por medio de exposición en forma de imagen, una imagen.

5 Los sustratos se pueden revestir aplicando una composición líquida, una solución o una suspensión o un polvo al sustrato. La elección del disolvente y su concentración se rigen principalmente por la naturaleza de la composición y el método de revestimiento. El disolvente debería ser inerte, es decir, no debería participar en ninguna reacción química con los componentes, y debería ser capaz de ser retirado de nuevo al secarse después de la operación de revestimiento. Los disolventes adecuados son, por ejemplo, cetonas, éteres y ésteres, por ejemplo metil etil cetona, isobutil metil cetona, ciclopentanona, ciclohexanona, N-metilpirrolidona, dioxano, tetrahidrofurano, 2-metoxi-etanol, 2-  
10 etoxietanol, 1-metoxi-2-propanol, 1,2-dimetoxietano, acetato de etilo, acetato de n-butilo y 3-etoxipropionato de etilo.

15 La formulación se aplica de manera uniforme a un sustrato por medio de métodos de revestimiento conocidos, por ejemplo mediante métodos de impresión tales como impresión flexográfica, impresión de litografía, inyección de tinta, impresión en pantalla, revestimiento por centrifugación, inmersión, aplicación con rodillos, revestimiento de cuchillo, vertido de cortina, aplicación con cepillo o pulverización, especialmente mediante pulverización electrostática y revestimiento con rodillo inverso, y también mediante deposición electroforética. También es posible aplicar la capa fotosensible a un soporte flexible temporal y a continuación revestir el sustrato final transfiriendo la capa mediante laminación. Los ejemplos de tipos de aplicación se van a encontrar, por ejemplo, en Encyclopedia of Industrial Chemistry de Ullmann, 5ª Ed., Vol. A18, pp. 491-500.

20 La cantidad aplicada (espesor de la capa) y la naturaleza del sustrato (soporte de la capa) dependen del campo de uso deseado.

25 Un campo de uso adicional comprende composiciones que son adecuadas para el revestimiento de fibras de vidrio, tanto para la capa interna como también para las capas media y externa. Las fibras de vidrio revestidas también se pueden recoger en haces que proporcionan un revestimiento adicional. Las capas de revestimiento de este tipo comprenden oligómeros curables con UV, monómeros curables con UV y también al menos un fotoiniciador y aditivos.

Cualquier oligómero curable con UV es adecuado para el revestimiento de fibras de vidrio.

Los demás campos de uso de la fotocurado son revestimiento metálico, por ejemplo la aplicación de un acabado de chapas y tubos, latas o cierres de botellas, y también fotocurado sobre revestimientos de plástico, por ejemplo revestimientos de suelos o paredes con base de PVC.

30 Los ejemplos del fotocurado de revestimientos de papel son la aplicación de un acabado incoloro a etiquetas, materiales de embalaje o cubiertas de libros.

35 La fotosensibilidad de las composiciones de acuerdo con la invención suele extenderse desde aproximadamente 150 nm en el espectro de IR. La radiación adecuada está presente, por ejemplo, en la luz solar o luz de fuentes de luz artificiales. Por consiguiente se puede usar un gran número de los tipos más variados de fuentes de luz. Tanto las fuentes puntuales como los radiadores planiformes (conjuntos de lámparas) son adecuados. Los ejemplos son: lámparas de arco de carbono, lámparas de arco de xenón, radiadores de mercurio de media presión, alta presión y baja presión dopados, cuando sea apropiado, con haluros metálicos (lámparas de haluros metálicos), lámparas de vapor metálicas excitadas con microondas, lámparas Excimer, tubos fluorescentes superactínicos, lámparas fluorescentes, lámparas incandescentes de argón, lámparas de flash, lámparas de flash de alta energía, lámparas  
40 fotográficas de reflector, diodos emisores de luz (LED), haces de electrones y rayos X. La distancia entre la lámpara y el sustrato a exponer puede variar de acuerdo con el uso previsto y el tipo y resistencia de la lámpara y puede ser, por ejemplo, de 2 cm a 150 cm. Las fuentes de luz láser, tales como láseres Excimer, tales como láseres Krypton-F para exposición a 248 nm son especialmente adecuadas. También se pueden utilizar láseres en el espectro visible e infrarrojo o NIR.

45 Como ya se ha mencionado, el curado en el proceso de acuerdo con la invención solo se puede realizar mediante irradiación con radiación electromagnética. Sin embargo, dependiendo de la composición de la formulación a curar, el curado térmico antes, durante o después de la irradiación es ventajoso.

50 El curado térmico se realiza con métodos conocidos por la persona experta en la materia. En general, el curado se realiza en un horno, por ejemplo un horno de aire en circulación, en una placa de calentamiento o mediante irradiación con lámparas de IR. También es posible el curado sin asistencia a temperatura ambiente, dependiendo del sistema aglutinante usado. Las temperaturas de curado por lo general están entre temperatura ambiente y 150 °C, por ejemplo de 25 a 150 °C o de 50 a 150 °C. En el caso de revestimientos en polvo o revestimientos de bobina, las temperaturas de curado pueden ser incluso superiores, por ejemplo hasta 350 °C.

La invención se refiere al uso de los compuestos de fórmula (1) como fotoiniciadores para la fotopolimerización de composiciones que comprenden compuestos que contienen dobles enlaces etilénicamente insaturados y a un proceso para la fotopolimerización de compuestos que contienen dobles enlaces etilénicamente insaturados, que comprende irradiar una composición como se ha descrito anteriormente con radiación electromagnética en el intervalo de 150 a 600 nm, o con haz de electrones o con rayos X.

Otro objeto de la invención es el uso de la composición como se ha descrito anteriormente para producir pinturas y barnices pigmentados y no pigmentados, revestimientos en polvo, tintas de impresión, placas de impresión, adhesivos, adhesivos sensibles a la presión, composiciones dentales, revestimientos en gel, fotorresistencias para electrónica, resistencias para electrodeposición, resistencias para ataque químico, películas tanto líquidas como secas, resistencias para soldadura, resistencias para fabricar filtros de color para una diversidad de aplicaciones de pantalla, resistencias para generar estructuras en los procesos de fabricación de paneles de pantalla de plasma, pantallas de electroluminiscencia y LCD, espaciadores para LCD, para almacenamiento de datos holográficos (HDS), como composición para encapsular componentes eléctricos y electrónicos, para producir materiales de grabación magnética, partes micromecánicas, guías de ondas, conmutadores ópticos, máscaras de revestimiento, máscaras de ataque químico, sistemas de prueba de color, revestimientos de cables de fibra de vidrio, plantillas de serigrafía, para producir objetos tridimensionales por medio de estereolitografía, como material de registro de imágenes, para registros holográficos, circuitos microelectrónicos, materiales de decoloración, materiales de decoloración para materiales de registro de imágenes, para materiales de registro de imágenes usando microcapsules, como un material fotorresistente para un sistema de formación de imágenes directas con láser UV y visible, como un material fotorresistente usado para formar capas dieléctricas en una capa de acumulación secuencial de una placa de circuito impreso; así como un proceso como se ha descrito anteriormente para producir pinturas y barnices pigmentados y no pigmentados, revestimientos en polvo, tintas de impresión, placas de impresión, adhesivos, adhesivos sensibles a la presión, composiciones dentales, revestimientos en gel, fotorresistencias para electrónica, resistencias para electrodeposición, resistencias para ataque químico, películas tanto líquidas como secas, resistencias para soldadura, resistencias para fabricar filtros de color para una diversidad de aplicaciones de pantalla, resistencias para generar estructuras en los procesos de fabricación de paneles de pantalla de plasma, pantallas de electroluminiscencia y LCD, espaciadores para LCD, para almacenamiento de datos holográficos (HDS), como composición para encapsular componentes eléctricos y electrónicos, para producir materiales de grabación magnética, partes micromecánicas, guías de ondas, conmutadores ópticos, máscaras de revestimiento, máscaras de ataque químico, sistemas de prueba de color, revestimientos de cables de fibra de vidrio, plantillas de serigrafía, para producir objetos tridimensionales por medio de estereolitografía, como material de registro de imágenes, para registros holográficos, circuitos microelectrónicos, materiales de decoloración, materiales de decoloración para materiales de registro de imágenes, para materiales de registro de imágenes usando microcápsulas, como un material fotorresistente para un sistema de formación de imágenes directas con láser UV y visible, como un material fotorresistente usado para formar capas dieléctricas en una capa de acumulación secuencial de una placa de circuito impreso.

Como se ha descrito anteriormente es preferente un proceso para la producción de revestimientos de superficie pigmentados y no pigmentados, revestimientos de sobreimpresión, revestimientos en polvo, tintas de impresión, tintas para inyección de tinta, revestimientos en gel, materiales compuestos o revestimientos de fibra de vidrio; así como el uso de las composiciones como se ha descrito anteriormente para la producción de revestimientos de superficie pigmentados y no pigmentados, revestimientos de sobreimpresión, revestimientos en polvo, tintas de impresión, tintas para inyección de tinta, revestimientos en gel, materiales compuestos o revestimientos de fibra de vidrio.

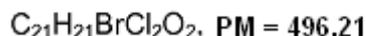
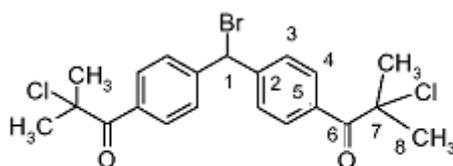
La invención también se refiere a un sustrato con revestimiento que está revestido en al menos una superficie con una composición como se ha descrito anteriormente.

En particular es de interés el uso de una composición como se ha descrito anteriormente como un revestimiento de superficie para materiales de envasado de alimentos, así como un proceso como se ha descrito anteriormente para la producción de un revestimiento de superficie para materiales de envasado de alimentos usando una composición como se ha descrito anteriormente.

Los ejemplos que siguen a continuación ilustran la invención con más detalle. Las partes y porcentajes son, al igual que en el resto de la descripción y en las reivindicaciones, entre eso, a menos que se indique de otro modo.

### Ejemplos de Preparación

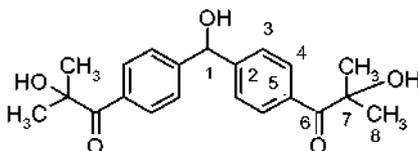
**Ejemplo 1: 1-(4-{Bromo-[4-(2-cloro-2-metil-propionil)-fenil]-metil}-fenil)-2-cloro-2-metil-propan-1-ona**



(la numeración corresponde a asignaciones de RMN, no al nombre)

Un matraz de su sulfonación de 350 ml con agitador, condensador de reflujo y embudo de goteo con presión  
 5 igualada se carga con 2-cloro-1-{4-[2-(2-cloro-2-metil-propionil)-bencil]-fenil}-2-metil-propan-1-ona (113,1 g, 0,3 mol)  
 y orto-diclorobenceno (150 ml). La mezcla se calienta a 150 °C, y a continuación se añade lentamente una solución  
 de bromo (49,6 g, 0,3 mol) en orto-diclorobenceno (50 ml) de un modo tal que el bromo reacciona antes de la adición  
 de la siguiente gota de la solución de bromo. Cuando se ha añadido todo el bromo, la mezcla se mantiene a 150 °C  
 10 durante otros diez minutos, y a continuación el orto-diclorobenceno se retira con cuidado en el rotavapor. El residuo  
 se recrystaliza en hexanos para dar el producto (116,3 g, 85 % de la teoría) en forma de cristales de color blanco,  
 pf. = 93 °C. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  1,89 (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ); 6,29 (s, 1 H, CH); 7,54 (m, 4 H, H-4); 7,73 (m, 4 H, H-  
 3). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  30,47 (C-8); 52,82 (C-1), 68,30 (C-7) 128,22 (C-3), 130,57 (C-4), 134,19 (C-5);  
 144,54 (C-2); 198,26 (C-6).

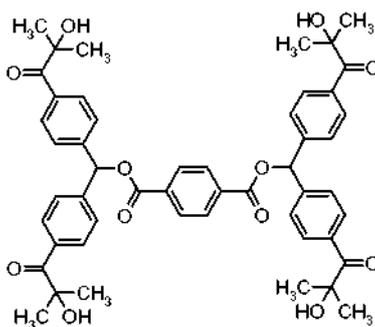
#### Ejemplo 2: 2-Hidroxi-1-(4-{hidroxi-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenil]-metil}-fenil)-2-metil-propan-1-ona



15 (la numeración corresponde a asignaciones de RMN, no al nombre).

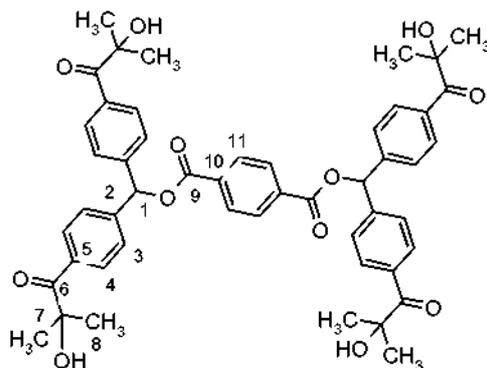
Una mezcla del producto del Ejemplo 1 (20 g, 43,8 mmol), acetona (100 ml), agua (100 ml), y carbonato sódico  
 (10,0 g, 94,3 mmol) se agita a 60 °C durante 60 h. A continuación, la acetona se retira en el rotavapor, y al residuo  
 se le añade agua (50 ml). El producto se extrae con acetato de etilo. Después de secar la fase orgánica con sulfato  
 20 sódico, la retirada del disolvente proporciona un sólido incoloro (15,7 g), que se vuelve a disolver en terc-butil metil éter  
 (TBME) y a continuación se filtra a través de una capa de Hyflo. El disolvente se retira en el rotavapor hasta que  
 permanecen aproximadamente 50 g de material en el matraz, que a continuación se añade hexano con cuidado con  
 una agitación eficaz hasta que la mezcla se hace turbia. Después de la formación de cristales, se añade un poco  
 más de hexano para provocar la cristalización del producto que se retira por filtración y se seca. Rendimiento 11,32 g  
 25 (72,5 %), pf. = 130 °C. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  1,56 (s, 12 H, H-8); 3,63 (s a, 2 H, OH); 5,87 (s, C-1); 7,44 ("d", 4  
 H, H-3); 7,96 ("d", 4 H, H-4).  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  28,70 (C-8); 75,45 (C-1); 76,76 (C-7); 126,63 (C-3); 130,34  
 (C-4); 133,34 (C-5); 148,23 (C-2); 204,19 (C-6).

#### Ejemplo 3a:



30 [4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)fenil]metanol, el compuesto del ejemplo 2, (9,35 g, 26 mmol) se disuelven en 25 ml de  
 tetrahidrofurano anhidro (THF) a 0 °C en atmósfera de argón. Se añade trietilamina (2,92 g, 29 mmol), seguido de

una solución de 2,66 g (13 mmol) de cloruro de tereftaloilo en 5 ml de THF (adición gota a gota durante 2 h). Después de agitar durante 18 h en un baño de hielo, la mezcla de reacción se vierte en agua con hielo y se extrae con acetato de etilo. Los extractos orgánicos se lavan a pH 7 con agua, se secan sobre MgSO<sub>4</sub> y evaporación rotatoria para producir 7,15 g de éster de bis-{bis-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenil]-metilo} del ácido tereftálico en forma de un sólido amorfo de color blanquecino. El compuesto se identifica por RMN:



(la numeración corresponde a asignaciones de RMN, no al nombre).

C<sub>50</sub>H<sub>50</sub>O<sub>12</sub> PM = 842,95

10 RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ (ppm) 1,62 (s, 24 H, H-8); 3,83 (s, 4 H, OH); 7,18 (s, 2 H, H-1); 7,55 ("d", 8 H, H-3); 8,07 ("d", 8 H, H-4); 8,26 (s, 4 H, H-11).  
 RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 28,37 (C-8); 76,54 (C-7); 76,93 (C-1); 127,00 (C-3); 130,00 (C-11); 130,31 (C-4); 133,87, 133,95 (C-5\*, C-10\*); 143,74 (C-2); 164,37 (C-9); 203,91 (C-6).

#### Ejemplo 3b:

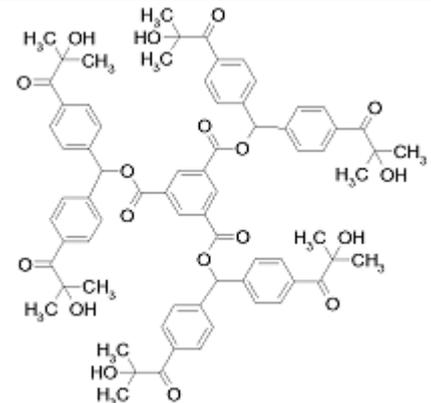
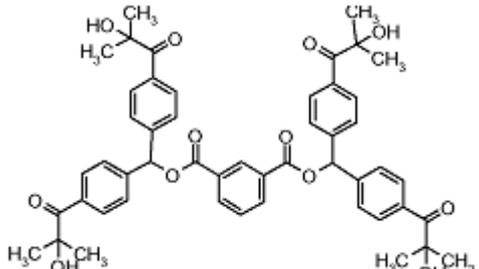
15 Se disuelven 16,2 g del producto amorfo del ejemplo 3a en 25 g de acetato de etilo calentado reflujo y se enfría lentamente a temperatura ambiente. Se añade una pequeña cantidad de hexanos, y la mezcla se deja durante una noche con agitación. Después de añadir algo más de hexanos y enfriar a 0 °C, el producto cristalizado se filtra y se seca entre 20 °C y 50 °C al vacío. Se obtienen 14,8 g de éster de bis-{bis-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenil]-metilo} del ácido tereftálico, solvato con 2 moléculas de acetato de etilo, en forma de cristales de color blanco, p.f. 102 °C. La estequiometría del solvato se deduce a partir del espectro de RMN y permanece constante después del secado  
 20 adicional. El espectro de rayos X en polvo muestra líneas características de una estructura cristalina (Fig. 1)

#### Ejemplo 3c:

25 Se suspenden 3,27 g del producto solvato cristalino del ejemplo 3b en etanol anhidro y se calientan a reflujo durante 2 horas sin disolución completa. Después de un periodo de refrigeración, se obtienen 1,76 g de un polvo de color blanco por filtración y secado al vacío a 50 °C. El producto consiste en el éster de bis-{bis-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenil]-metilo} del ácido tereftálico sin disolvente, cristalino, p.f. 105 °C. El espectro de RMN confirma la ausencia de etilo. Las líneas en el espectro de rayos X en polvo muestran que la red cristalina es diferente de la del ejemplo 3b (Fig. 2).

#### Ejemplos 4-5

30 Los compuestos de los ejemplos 4 y 5 y sus datos físicos data se recogen en la tabla que sigue a continuación. Se preparan a partir del compuesto del ejemplo 2 de acuerdo con el método del ejemplo 3 y se purifican por cromatografía en columna sobre sílice, usando diclorometano / etanol a 95/5 como eluyente.

Ej.	Estructura	Datos físicos
4		<p>Sólido amorfo incoloro.                      RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ (ppm) 1,60 (s, 36 H); 3,79 (s, 6 H, OH); 7,17 (s, 3 H); 7,53 ("d", 12 H); 8,08 ("d", 12 H); 9,05 (s, 3 H)</p> <p>Análisis Elemental: C<sub>72</sub> H<sub>72</sub> O<sub>18</sub> = 1225,37 g/mol. Calc: C 70,58 %, H: 5,92 %, O: 23,5 %; Encontrado: C: 69,75 %, H:6,03 %, O: 22,94 %</p>
5		<p>Sólido amorfo incoloro.</p> <p>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ (ppm) 1,59 (s, 24 H); 4,13 (s, 4 H, OH); 7,16 (s, 2 H); 7,53 ("d", 8 H); 7,64 ("t", 1 H), 8,08 ("d", 8 H,); 8,37 ("d", 2H), 8,88 (m, 1 H)</p>

**Ejemplos de aplicación**

**Ejemplo A1**

5 Las Formulaciones 1 y A se preparan mezclando los ingredientes que siguen a continuación:

Formulación 1:

Partes en peso	Nombre comercial	Tipo de producto	Proveedor
30 %	EBECRYL 605	Epoxiacrilato de Bisfenol A diluido con un 25 % de TPGDA	Cytec
10 %	EBECRYL 7100	Acrilato modificado con amina	Cytec
5 %	EBECRYL40	Tetraacrilato de pentaeritritol propoxilado/etoxilado	Cytec
30 %	OTA 480	Triacrilato de glicerol propoxilado	Cytec
24 %	TPGDA	Diacrilato de tripropilenglicol	Cytec
0,5 %	EBECRYL 1360	Hexaacrilato de silicona	Cytec
0,5 %	Dow Corning 57	Aditivo de silicona	Dow Corning

Formulación A:

Partes en peso	Tipo de producto
5 %	EL compuesto del ejemplo 3a

Partes en peso	Tipo de producto
95 %	Formulación 1

- 5 La Formulación A se aplica sobre un revestimiento de bobina por medio de un revestidor de barras para proporcionar un espesor de película de aproximadamente 6 µm. Las películas se exponen adicionalmente a una lámpara de mercurio de presión media con reflectores de aluminio a 200 W/cm al aire a diferentes velocidades de cinta. Un tejido de Tela se usa para frotar la superficie de las películas, una marca visible en la superficie de la película caracteriza un curado escaso de la superficie de la tinta mientras que ninguna marca visible significa que la película está bien curada. La velocidad de curado se define como la velocidad de cinta máxima requerida para obtener un curado apropiado en esas condiciones. El revestimiento está bien curado a una velocidad de cinta de 60 m/min.

### Ejemplo A2

- 10 Las formulaciones 2 y B se preparan mezclando los ingredientes que siguen a continuación:

#### Formulación 2

Partes en peso	Nombre comercial	Tipo de producto	Proveedor
45 %	EBECRYL 605	Epoxiacrilato de Bisfenol A diluido con un 25 % de TPGDA	Cytec
18 %	SR 454	Tri-acrilato de trimetilolpropano etoxilado	Sartomer
27 %	SR 508	Diacrilato de dipropilenglicol	Sartomer
10 %	EBECRYL P115	Acrilato amino-funcional	Cytec

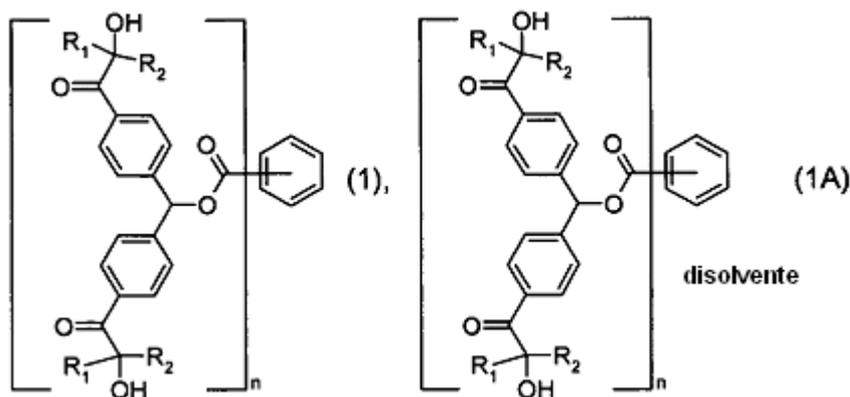
#### Formulación B:

Partes en peso	Tipo de producto
5 %	EL compuesto del ejemplo 3a o 3b
95 %	Formulación 2

- 15 Los productos de los ejemplos 3a y 3b se disuelven completamente en la formulación B después de agitar durante 1 hora a 60 °C. La aplicación y los métodos de ensayo son idénticos a los del Ejemplo de aplicación A1. Ambos productos muestran la misma reactividad de 70 m/min (velocidad de cinta) en el ensayo de resistencia al frotado en seco.

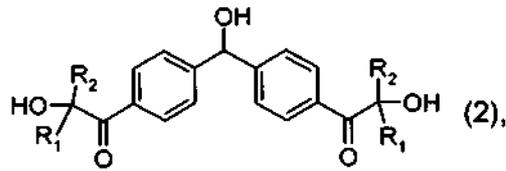
REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (1) o (1A)



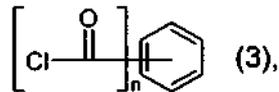
en la que

- 5  $R_1$  y  $R_2$  son metilo o en conjunto son  $-(CH_2)_5-$ ; y  
 $n$  es 2 o 3, y el disolvente en (1A) es agua o un disolvente orgánico.
2. Un compuesto de fórmula (1) o (1A) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que  $R_1$  y  $R_2$  son metilo.
3. Una composición fotopolimerizable, que comprende
- (A) al menos un compuesto fotopolimerizable etilénicamente insaturado y
- 10 (B) al menos un fotoiniciador de fórmula (1) o (1A) como se ha definido en la reivindicación 1.
4. Una composición fotopolimerizable de acuerdo con la reivindicación 3, que además del componente (B) comprende al menos un fotoiniciador adicional (C) y/u otros aditivos habituales (D).
5. Una composición fotopolimerizable de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, que comprende de un 0,05 a un 15 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 5 % en peso, del fotoiniciador (B) o los fotoiniciadores (B) + (C), basándose en la composición.
- 15 6. Una composición fotopolimerizable de acuerdo con la reivindicación 4 como aditivo adicional (D) que comprende un pigmento o colorante o una mezcla de pigmentos o colorantes.
7. Una composición fotopolimerizable de acuerdo con la reivindicación 4 como aditivo adicional (D) que comprende un dispersante o una mezcla de dispersantes.
- 20 8. Una composición fotopolimerizable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3-7 que comprende adicionalmente un polímero aglutinante (e), en particular un copolímero de metacrilato y ácido metacrílico.
9. Una composición fotopolimerizable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3-8, que es una tinta de impresión, en particular una tinta de impresión offset.
- 25 10. Proceso para la preparación de un compuesto de fórmula (1) o (1A) como se ha definido en la reivindicación 1, que comprende hacer reaccionar  $n$  compuestos de fórmula (2)



en la que  $R_1$  y  $R_2$  son como se han definido en la reivindicación 1,

con un cloruro de ácido de fórmula (3)



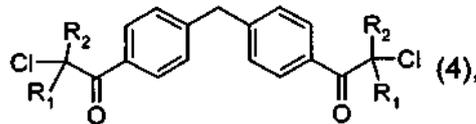
5 en la que  $n$  es como se ha definido en la reivindicación 1,

en presencia de una base, en particular trietil amina, para dar un compuesto de fórmula (1); y posterior cristalización en un disolvente para dar el compuesto de fórmula (1A).

11. Proceso para la preparación de un compuesto de fórmula (1) como se ha definido en la reivindicación 1,

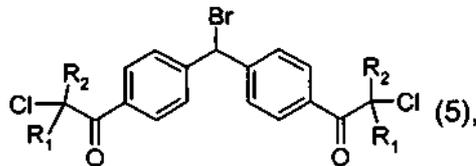
en el que en la **etapa 1** del proceso

10 un compuesto de fórmula (4)



en la que  $R_1$  y  $R_2$  son como se han definido en la reivindicación 1;

se trata con bromo sin irradiación con lámparas para dar el compuesto bromado de fórmula (5)

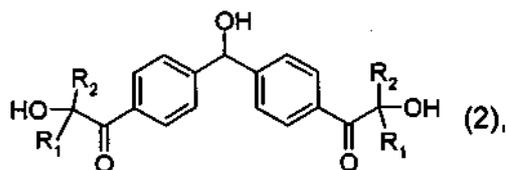


15 en la que  $R_1$  y  $R_2$  son como se han definido en la reivindicación 1; y en el que en la **etapa 2** del proceso

el compuesto de fórmula (5) se transforma en el correspondiente compuesto de hidroxilo de fórmula (2) por tratamiento con una base, preferentemente carbonato sódico o carbonato potásico; y

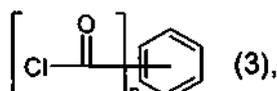
en el que en la **etapa 3** del proceso

$n$  compuestos de fórmula (2)



en la que  $n$ ,  $R_1$  y  $R_2$  son como se han definido en la reivindicación 1,

se hacen reaccionar con un cloruro de ácido de fórmula (3)



5 en la que  $n$  es como se ha definido en la reivindicación 1,

en presencia de una base, en particular trietil amina, para dar un compuesto de fórmula (1); y posterior cristalización en un disolvente para dar el compuesto de fórmula (1A).

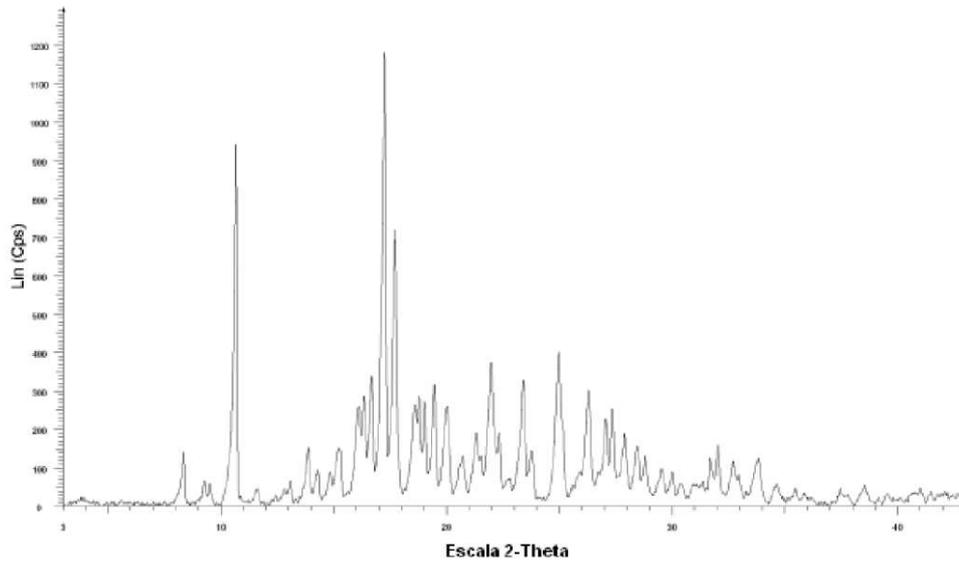
12. Un proceso para la fotopolimerización de compuestos que contienen dobles enlaces etilénicamente insaturados, que comprende irradiar una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones **3-9** con radiación electromagnética en el intervalo de 150 a 600 nm, o con haz de electrones o con rayos X.

13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación **12** para producir pinturas y barnices pigmentados y no pigmentados, revestimientos en polvo, tintas de impresión, placas de impresión, adhesivos, adhesivos sensibles a la presión, composiciones dentales, revestimientos en gel, fotorresistencias para electrónica, resistencias para electrodeposición, resistencias para ataque químico, películas tanto líquidas como secas, resistencias para soldadura, resistencias para fabricar filtros de color para una diversidad de aplicaciones de pantalla, resistencias para generar estructuras en los procesos de fabricación de paneles de pantalla de plasma, pantallas de electroluminiscencia y LCD, espaciadores para LCD, para almacenamiento de datos holográficos (HDS), como composición para encapsular componentes eléctricos y electrónicos, para producir materiales de grabación magnética, partes micromecánicas, guías de ondas, conmutadores ópticos, máscaras de revestimiento, máscaras de ataque químico, sistemas de prueba de color, revestimientos de cable de fibra de vidrio, plantillas de serigrafía, para producir objetos tridimensionales por medio de estereolitografía, como material de registro de imágenes, para registros holográficos, circuitos microelectrónicos, materiales de decoloración, materiales de decoloración para materiales de registro de imágenes, para materiales de registro de imágenes usando microcápsulas, como un material fotorresistente para un sistema de formación de imágenes directas con láser UV y visible, como un material fotorresistente usado para formar capas dieléctricas en una capa de acumulación secuencial de una placa de circuito impreso.

14. Un sustrato con revestimiento que está revestido en al menos una superficie con una composición de acuerdo con la reivindicación **3**.

15. Uso de una composición de acuerdo con la reivindicación **3** como un revestimiento de superficie para materiales de envasado de alimentos.

**Fig. 1:** Espectro de rayos X en polvo del producto del ejemplo 3b



**Fig. 2:** Espectro de rayos X en polvo del producto del ejemplo 3c:

