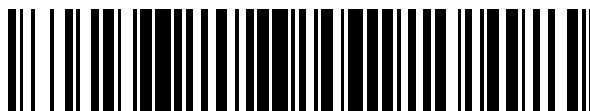


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 198**

51 Int. Cl.:

C07C 217/36 (2006.01)

C07C 219/06 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

C09D 4/00 (2006.01)

G03F 7/031 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.07.2010 PCT/EP2010/060764**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.02.2011 WO11012560**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2010 E 10734747 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 2459519**

54 Título: **Macrofotoiniciadores**

30 Prioridad:

30.07.2009 EP 09166799

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

21.03.2018

73 Titular/es:

IGM GROUP B.V. (100.0%)

Gompenstraat 49

5145 RM Waalwijk, NL

72 Inventor/es:

FREY, MARKUS;

FROSSARD, CHRISTOPHE;

STUDER, KATIA;

SPONY, BRUNO y

SGAMBATI, PATRIZIA

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 660 198 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

Macrofotoiniciadores

La invención se refiere a fotoiniciadores de alto peso molecular novedosos de la fórmula (I), un proceso para su preparación así como también el uso en composiciones fotopolimerizables.

5 En la técnica se describen las reacciones de adición de apertura de anillo de benzofenona glicidoxilada a compuestos de amina. Por ejemplo en el documento US3474071 se describe la adición de apertura de anillo de benzofenona glicidoxilada a policarbonamida terminada en amina (Nylon) de MW 10'000 y mayor. El documento GB2403478 divulga la adición de Michael de piperazinil-benzofenona a oligoacrilatos. En Surface Coatings International, Part B: Coatings Transactions 2004, 87(B2), 127-135 se presenta la adición de Michael de 2-hidroxi-1-
10 [4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-metil-1-propanona acrilolada a diaminas.

Pu Xiao, Suqing Shi, Jun Nie, "Synthesis and characterization of copolymerizable one-component type II photoinitiator", POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, 20080901 WILEY & SONS, BOGNOR REGIS, GB - ISSN1042-7147, Vol:19, Nr:9, Página(s):1305-1310 describe un fotoiniciador de Tipo II de un componente (CMEBP), con base en 4-hidroxibenzofenona (HBP), epiclohidrina, morfolina, y cloruro de acrililo, que se sintetiza y su estructura se confirma por ¹H-RMN. Se investigaron las propiedades de CMEBP con espectroscopía UV y calorimetría de barrido fotodiferencial (foto-DSC). El máximo de absorción UV se desplazó significativamente al rojo en comparación con la benzofenona (BP). Los resultados de fotopolimerización del diacrilato de tripropilenglicol (TPGDA) indicaron que el CMEBP tenía una tasa máxima de polimerización mayor que aquella de BP/trietanolamina (TEOHA) y la HBP/trietilamina (TEA), una conversión de doble enlace final más grande que aquella de HBP/TEA, pero menor que aquella de BP/TEOHA. La tasa de polimerización, la conversión final aumentaron y el período de inducción se acortó con el aumento de la concentración de CMEBP.

El documento WO 2006/135910 describe compuestos de entrecruzamiento que incluyen fracciones fotoactivables. Se describen diversas familias de compuestos que pueden incluir uno o más fracciones hidrófilas que ayudan a solubilizar los compuestos en entornos acuosos.

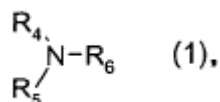
25 El documento EP 0 389 427 describe que los compuestos que contienen tanto una fracción absorbente de UV como una fracción de amina impedida con 1-hidrocarbiloilo son estabilizadores efectivos para proteger las composiciones de polímero frente a los efectos perjudiciales de la luz actínica. Las fracciones que absorben UV incluyen los 2H-benzotriazoles sustituidos, s-triazinas, acrilatos, benzofenonas, oxanilidas y oxamidas.

30 El documento EP 0 279 475 describe derivados de benzofenona que comprenden un grupo de ácido sulfónico, la sal de metal alcalino del mismo o un grupo de amina terciaria y su uso como fotoiniciadores, en particular en la preparación de lacas curadas por UV.

35 Subsiste la necesidad de que los compuestos fotoiniciadores proporcionen un buen perfil de reactividad además de tener suficiente peso molecular para mantenerse en la formulación curada. Los compuestos fotoiniciadores de mayor peso molecular usualmente tienen un potencial de migración inferior, sin embargo, en general, mantienen una pérdida de reactividad en comparación con los compuestos de menor peso molecular.

La presente invención describe macroiniciadores preparados mediante la adición de apertura de anillo de benzofenonas glicidoxiladas a di- y oligo aminas. Los productos obtenidos de esta manera son baratos y efectivos. Dichos macroiniciadores son particularmente interesantes para aplicaciones de baja migración/baja emisión.

40 Por lo tanto el objeto de la invención es un compuesto fotoiniciador que comprende una fracción fotoactiva Q y una funcionalidad amina, representada por la fórmula (1),



en la que

R₄ y R₅ son una fracción fotoactiva Q;

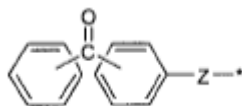
R₆ es alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado que opcionalmente se sustituye por uno o más Y₂ idénticos o diferentes;

o es alquilo C₂-C₂₀ lineal o ramificado que se interrumpe por uno o más Y₁ idénticos o diferentes y que el alquilo C₂-C₂₀ interrumpido opcionalmente se sustituye por uno o más Y₂ idénticos o diferentes;

o es un grupo E-R₉ o E₁-R₁₃;

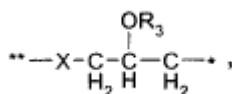
Q es una fracción fotoactiva

5



en la que el asterisco (*) denota el enlace al átomo de N;

Z es un grupo



10 en el que el doble asterisco (**) denota el enlace al anillo fenilo y el asterisco (*) denota el enlace al átomo de nitrógeno;

X es O;

R₃ es hidrógeno o (CO)CH₃;

Y₁ es O o NR₁₆; Y₂ es N(R₁₀)(R₁₁);

R₉ es hidrógeno; R₁₀ y R₁₁ independientemente uno del otro son una fracción fotoactiva Q, hidrógeno,

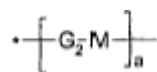
15 o R₁₀ y R₁₁ son alquilo C₂-C₁₈ lineal o ramificado que se interrumpe por uno o más O y que el alquilo C₂-C₁₈ interrumpido opcionalmente se sustituye por OR₁₂;

R₁₂ es hidrógeno;

R₁₃ es N(R₁₀)(R₁₁);

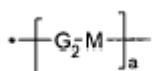
20 R₁₆ es una fracción fotoactiva Q, hidrógeno, o alquilo C₂-C₁₈ lineal o ramificado que se interrumpe por uno o más O y que el alquilo C₂-C₁₈ interrumpido opcionalmente se sustituye por OR₁₂ o NR₁₀R₁₁;

E es un grupo



en el que el asterisco (*) denota el enlace al átomo de N;

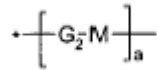
G₂ en la fracción/fracciones que se producen



25

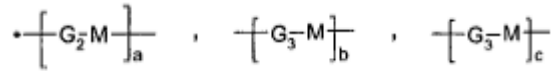
son idénticos o diferentes y son alquileno C₂-C₆ lineal o ramificado;

a en la fracción/fracciones que se producen

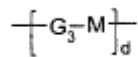


independientemente son un entero 1-50;

M en la fracción/fracciones que se producen

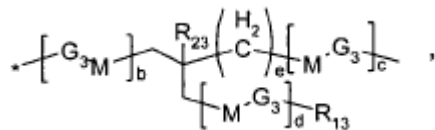


5 o



son idénticos o diferentes y son O o N(R₁₆);

E₁ es un grupo

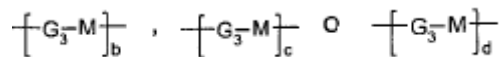


10

en el que el asterisco (*) denota el enlace al átomo de N;

e es 1;

G₃ en la fracción/fracciones que se producen



15 son idénticos o diferentes y son alquileo C₂-C₆ lineal o ramificado;

la suma de b + c + d es un entero 1-12; y

R₂₃ es alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado.

Los compuestos de la invención se caracterizan al combinar un fotoiniciador y una fracción amina en una molécula y luego exhibir una alta velocidad de curado, lo que no se podía esperar.

20 Los compuestos representan macroiniciadores de tipo benzofenona que son potencialmente adecuados para aplicaciones de baja migración/baja emisión tales como por ejemplo tintas de impresión para empaques de alimentos.

25 La reactividad aumentada frente a la referencia se proporciona por los grupos amino terciarios presentes en la cadena principal que actúan como coiniciadores y que aumentan la velocidad de curado en virtud de la reducción de la inhibición de oxígeno. Esta es una característica especialmente útil en aplicaciones de película delgada, tales como por ejemplo tintas de impresión.

30 En la presente invención, en cambio el enlace químico de los fotoiniciadores de bajo peso molecular a la cadena principal se proporciona por grupos éter de 3-amino-2-hidroxi propilo. Estos grupos son intrínsecamente estables con respecto a tanto la división térmica como hidrolítica, excluyendo de esta manera la liberación indeseada de los fotoiniciadores de bajo peso molecular.

5 El alquilo C₁-C₂₀ es lineal o ramificado y es, por ejemplo, alquilo C₁-C₁₈, C₁-C₁₄, C₁-C₁₂, C₁-C₈, C₁-C₆, C₁-C₄ o alquilo C₁-C₃. Ejemplos son metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, tert-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, 2,4,4-trimetilpentilo, 2-etilhexilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, octadecilo y icosilo. Alquilo C₁-C₆ y alquilo C₁-C₃ tienen los mismos significados que se dieron anteriormente para alquilo C₁-C₂₀ hasta el número de átomos de C correspondientes.

10 Alquilo C₂-C₂₀ interrumpido por uno o más radicales idénticos o diferentes (por ejemplo Y₁ como se definió anteriormente) por ejemplo se interrumpe 1-25, 1-20, 1-18, 1-12, 1-10, 1-9, 1-7 o una vez o dos veces. El alquilo C₂-C₂₀ interrumpido, es lineal o ramificado y es por ejemplo alquilo C₂-C₁₂, C₂-C₁₀, C₂-C₈, C₄-C₂₀, C₄-C₁₂ o C₂-C₁₈ interrumpido. En caso de que los grupos sean interrumpidos por más de un radical o grupo, por ejemplo Y₁, dichos radicales o grupos, por ejemplo Y₁, se separan uno del otro mediante por lo menos un grupo metileno, es decir los Y₁ no son consecutivos. Ejemplos son las siguientes unidades estructurales -CH₂-Y₁-CH₃, -CH₂CH₂-Y₁-CH₂CH₃, -[CH₂CH₂Y₁]_y-CH₃, con y = 1-9, -(CH₂CH₂Y₁)₇CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-Y₁-CH₂-CH₂CH₃, o -CH₂-CH(CH₃)-Y₁-CH₂CH₃ (estos ejemplos en particular aplican si Y₁ es O).

15 El alquilo C₂-C₁₈ interrumpido tiene los mismos significados que se dieron anteriormente hasta el número de átomos de C correspondientes.

El alquilenos C₂-C₆ es alquilenos lineal o ramificado, por ejemplo metileno, etileno, propileno, 1-metiletileno, 1,1-dimetiletileno, butileno, 1-metilpropileno, 2-metilpropileno, pentileno o hexileno.

20 Los términos "y/o" u "o/y" en el presente contexto pretenden expresar que pueden estar presentes no solo una de las alternativas (sustituyentes) definidas, sino también varias de las alternativas definidas (sustituyentes) juntas, a saber, mezclas de diferentes alternativas (sustituyentes).

El término "por lo menos" pretende definir uno o más de uno, por ejemplo uno o dos o tres, preferiblemente uno o dos.

El término "opcionalmente sustituido" significa que el radical al que se refiere es no sustituido o sustituido.

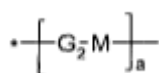
25 A lo largo de esta especificación y las reivindicaciones que siguen, a menos que el contexto requiera lo contrario, la palabra "comprenden", o variaciones tales como "comprende" o "que comprende", implicará la inclusión de un entero o etapa indicada o grupo de enteros o etapas indicadas, pero no la exclusión de ningún otro entero o etapa o grupo de enteros o etapas.

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

30 Las preferencias indicadas en este texto para los compuestos de acuerdo con la presente invención en el contexto de esta invención pretenden referirse a todas las categorías de las reivindicaciones, es decir, también a las reivindicaciones de mezclas, composiciones, usos, procesos y sustratos recubiertos.

35 El compuesto fotoiniciador de la presente invención por ejemplo tiene un peso molecular de hasta 5'000 g/mol, preferiblemente de hasta 2'500 g/mol, o por ejemplo 500-5'000 g/mol, 750-5'000 g/mol, preferiblemente 500-2'500 g/mol o 750-2'500 g/mol.

a independientemente uno del otro son un entero 1-50; por ejemplo 2-50, 1-30, 10-50, 1-40, 1-10. a en diferentes grupos

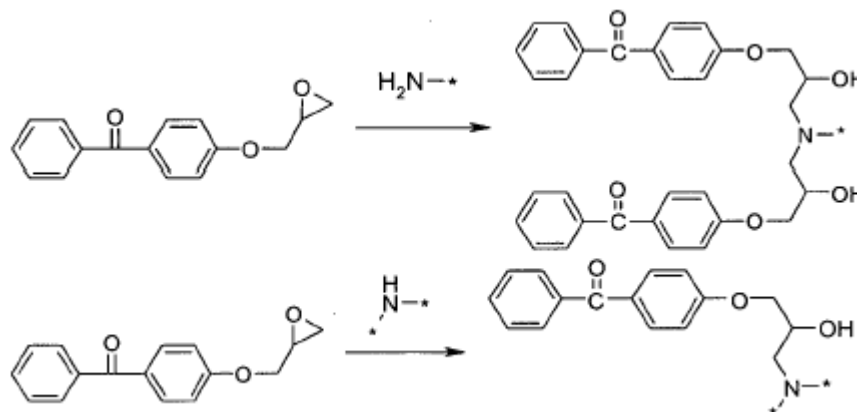


en la molécula son idénticos o diferentes.

40 La suma de b + c + d es un entero 1-12. El objeto de la invención también es un fotoiniciador, que comprende una mezcla de uno o más compuestos diferentes de la fórmula I; es decir una mezcla fotoiniciadora que comprende más de uno de los compuestos fotoiniciadores como se definió anteriormente.

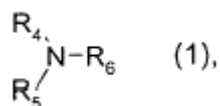
45 Los compuestos fotoiniciadores de la presente invención se pueden utilizar individualmente o en cualquier combinación entre sí. Por lo tanto también el objeto de la invención es un fotoiniciador que comprende más de uno, por ejemplo 2 o 3, en particular 2, de los compuestos fotoiniciadores como se describió anteriormente.

Los compuestos de la presente invención por ejemplo se preparan mediante una adición de apertura de anillo de una (4-oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona (que opcionalmente se sustituye en los anillos fenilo) a di- y oligo aminas de acuerdo con los siguientes esquemas generales:



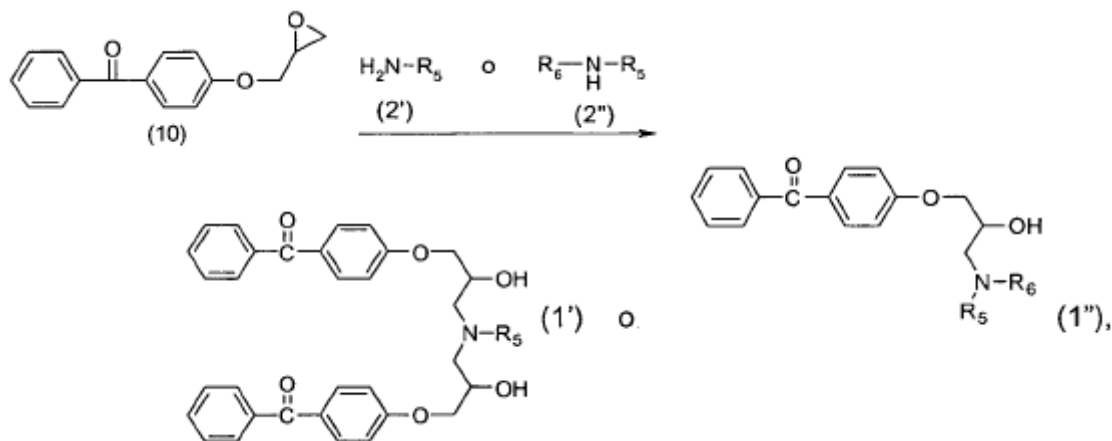
5 en los que los asteriscos' (*) denotan el residuo orgánico de la amina primaria y terciaria.

El objeto de la invención es un proceso para la preparación de compuestos de la fórmula (1),



en la que R_4 , R_5 y R_6 son como se definió anteriormente,

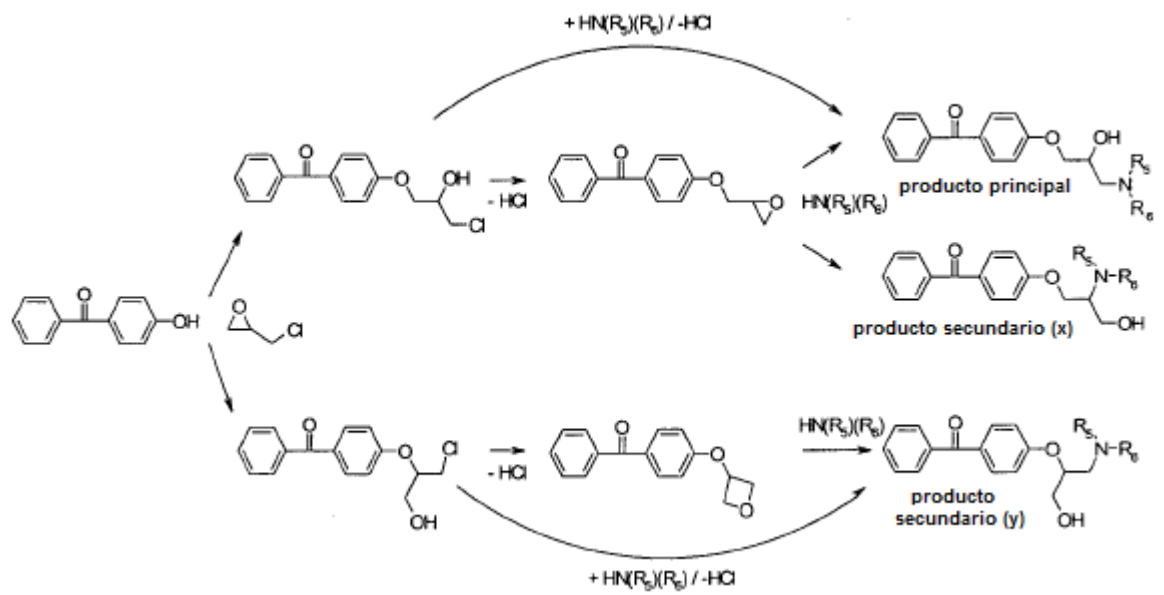
10 mediante adición de apertura de anillo de una (4-oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona de la fórmula (10) a di- y oligo aminas de la fórmula (2') o (2'') para proporcionar compuestos de la fórmula (1') o (1'') de acuerdo con



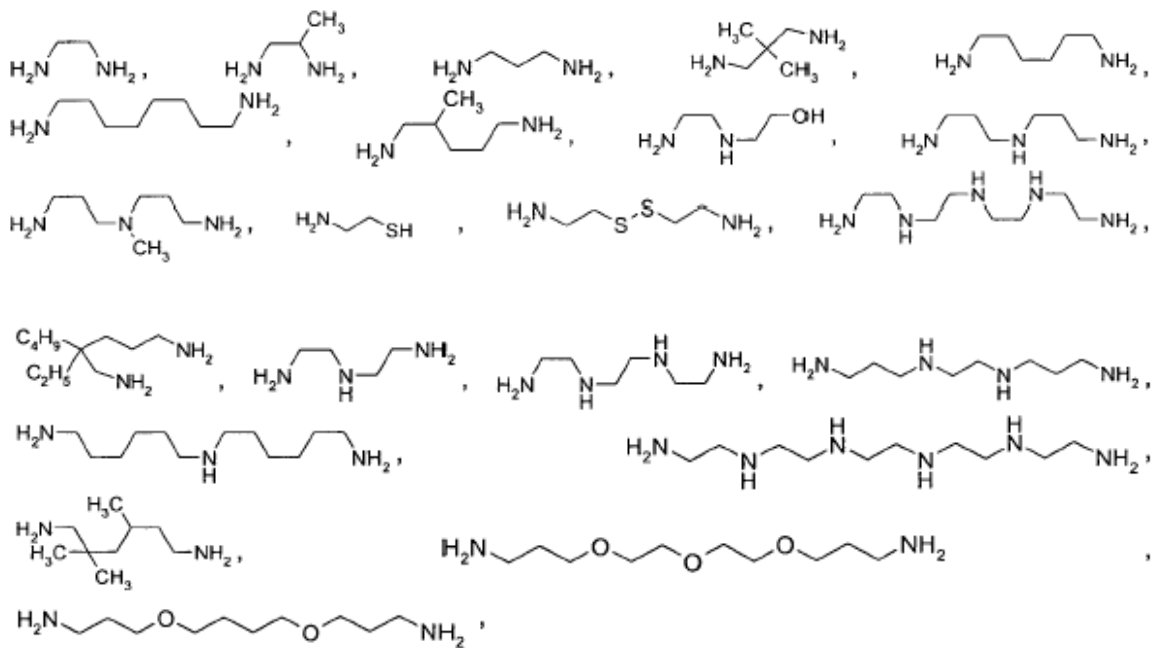
en las que R_5 y R_6 son como se definió anteriormente.

El material de partida de la fórmula (10) se obtiene al hacer reaccionar la hidroxibenzofenona correspondiente con epiclorhidrina.

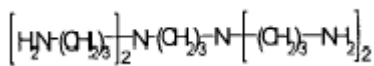
15 Dicha reacción puede proporcionar productos de reacción estructuralmente diferentes, que, si se utilizan sin separación posteriormente proporcionarían compuestos con diferentes estructuras después de la reacción con la amina, por ejemplo siguiendo el esquema:



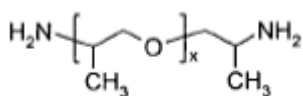
Ejemplos de aminas que son adecuadas como materiales de partida en las reacciones anteriores son:



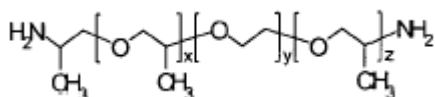
5



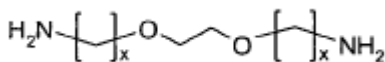
Polietilenoimina (Lupasol GF, MW ~800; Aldrich, MW ~423)



Jeffamine D-230 (x = 2.5; MW ca. 230)

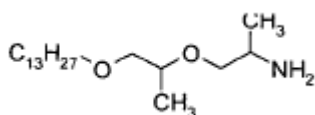


Jeffamine HK-511 ($y = 2$, $x + z = 1.2$; MW ca. 220)

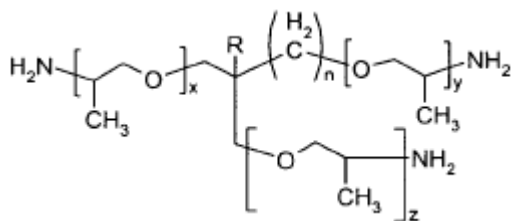


Jeffamine EDR-148 ($x = 2$; MW 148)

Jeffamine EDR-176 ($x = 3$; MW 176)



Jeffamine XTJ-435 (MW ca. 315)



Jeffamine T-403 ($R = C_2H_5$, $n = 1$, $x + y + z = 5-6$; MW ca 440)

Jeffamine T-3000 ($R = H$, $n = 0$, $x + y + z = 50$; MW ca 3'000)

así como también

las series Jeffamine SD y ST (de las series Jeffamine D y T a través de la transformación $-NH_2 \Rightarrow -NH$ (isopropilo))

Jeffamine SD-231 (de D-230; MW ca. 315)

5 Jeffamine ST-404 (de T-403; MW, ca. 565)

Jeffamine XTJ-568 (análogos de Jeffamine D-230 obtenidos por aminación de alcoholes recubiertos con butileno)

Jeffamine XTJ-582

La lista anterior no pretende ser exhaustiva, en particular, no pretende limitar el alcance de la invención.

10 Preferiblemente, las aminas en la reacción se convierten completamente en aminas terciarias con el fin de evitar reacciones secundarias, como por ejemplo un entrecruzamiento térmico de aminas primarias y secundarias restantes con los acrilatos en reacciones de adición de Micheal. Por lo tanto, ya sea Q se utiliza en un pequeño exceso estequiométrico y el exceso de Q por ejemplo se elimina opcionalmente después de la reacción, o Q se emplea por debajo del valor estequiométrico y la alquilación se completa mediante un agente de alquilación (epóxido, epoyéter, etc.), y se elimina el exceso del agente de alquilación después de la reacción (por ejemplo, mediante destilación). Usualmente, la reacción se lleva a cabo en un solvente, por ejemplo un solvente prótico tal como, por ejemplo, metanol, etanol, i-propanol, n-propanol, 1-butanol, 2-butanol o mezclas de solventes próticos (por ejemplo, los mencionados anteriormente) con solventes apróticos como por ejemplo metanol, etanol, i-propanol, n-propanol, 1-butanol, 2-butanol o mezclas de solventes próticos (por ejemplo los mencionados anteriormente) con solventes apróticos como por ejemplo acetona, metilisobutil cetona (MIBK), tetrahidrofurano (THF), N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), cloroformo, diclorometano, acetonitrilo, tolueno. La temperatura de reacción en principio depende del punto de ebullición del solvente que se utiliza y son por ejemplo 25°C a punto de ebullición del solvente, por ejemplo preferiblemente 50°C-125°C.

25 El tiempo de reacción depende del grado de alquilación, y las temperaturas de reacción. Usualmente los tiempos de reacción están en el rango de algunas horas hasta 24 h, por ejemplo a temperaturas de 60°C-70°C. Los tiempos de reacción reducen con temperaturas de reacción mayores, aumento de presión y o, el uso de catalizador.

30 Los catalizadores adecuados son conocidos por los expertos en la técnica y descritos por ejemplo en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, vol. VI/3, pp. 465 (1965), vol. XI/1, pp. 311 (1957) y particularmente, vol. E16d, pp. 1202 (1992). Se utilizan por ejemplo (enumeración no exhaustiva) ácidos de Lewis, ácidos de Brønstedt, bases de Brønstedt, complejos de metales de transición u organilos metálicos tales como por ejemplo (enumeración no exhaustiva) $ZnCl_2$, sales de zinc del ácido tartárico, $AlCl_3$, HCl , Zeolitas, Al_2O_3 ,

Pd[P(fenil)₃]₄, butil litio. De acuerdo con la invención, los compuestos fotoiniciadores de la fórmula (I) se pueden utilizar como fotoiniciadores para la fotopolimerización de compuestos etilénicamente insaturados o de mezclas que comprenden dichos compuestos.

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

5 (A) por lo menos un compuesto fotopolimerizable insaturado etilénicamente y

(B) por lo menos un fotoiniciador como se definió anteriormente o una mezcla fotoiniciadora como se definió anteriormente.

La composición puede comprender adicionalmente al componente (B) por lo menos un fotoiniciador adicional (C) y/o otros aditivos habituales (D).

10 El compuesto fotopolimerizable insaturado etilénicamente es monomérico u oligomérico. Los compuestos insaturados (A) por ejemplo contienen uno o más enlaces dobles olefínicos. Son de bajo peso molecular (monomérico) o alto peso molecular (oligomérico).

Ejemplos de monómeros que contienen un enlace doble son ácido (met)acrílico y sales de los mismos, ésteres de ácido (met)acrílico, por ejemplo ésteres de alquilo tales como metilo, etilo, 2-cloroetilo, N-dimetilaminoetilo, n-butilo, isobutilo, pentilo, hexilo, ciclohexilo, 2-etilhexilo, octilo, éster de isobornilo [2-exobornilo], fenilo, bencilo y éster de o-, m- y p-hidroxifenilo, ésteres de hidroxialquilo, por ejemplo 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo, 3,4-dihidroxibutilo o éster de glicerol [1,2,3-propanotriol], ésteres de epoxialquilo, por ejemplo glicidilo, 2,3-epoxibutilo, 3,4-epoxibutilo, 2,3-epoxiciclohexilo, éster de 10,11-epoxiundecilo, (met)acrilamidas, (met)arquilamidas N-sustituídas, por ejemplo N-metilacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-etilacrilamida, N-etilmetacrilamida, N-hexilacrilamida, N-hexilmetacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-ciclohexilmetacrilamida, N-hidroxietilacrilamida, 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 insaturado tales como anhídrido itacónico, anhídrido maleico, anhídrido 2,3-dimetilmaleico, 2-cloroanhídrido maleico, ésteres insaturados tales como ésteres de ácido maleico, ésteres de ácido ftálico, ésteres de ácido itacónico [ésteres de ácido metileno succínico], estirenos tales como metilestireno, clorometilestireno y o-, m- y p-hidroxiestireno, divinilbenceno, éteres de vinilo tales como éter de isobutil vinilo, éter de etil vinilo, éter de 2-cloroetil vinilo, éter de hidroxietil vinilo, éster de propil vinilo, éter de butil vinil, éter de isobutil vinilo, éter de octil vinilo y éter de fenil vinilo, 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 y tris(2-acriloletil) isocianurato, compuestos N-vinil-heterocíclicos tales como N-vinilpirrolidonas o N-vinilpirrolidonas sustituidas, N-vinilcaprolactama o N-vinilcaprolactamas sustituidas, N-vinilcarbazol, N-vinilpiridina.

Ejemplos adicionales de ésteres adecuados son:

35 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 neopentilglicol, 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 entaeritritol, 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 tri-acrilato de glicerol, diacrilato de 1,4-ciclohexano, bisacrilatos y bismetacrilatos de polietilenglicol que tienen pesos moleculares desde 200 hasta 1500, o mezclas de los mismos. Frecuentemente también se utilizan ésteres de ácido de alcoholes alcoxilados, por ejemplo etoxilato triacrilato de glicerol, propoxilato triacrilato de glicerol, etoxilato tri-acrilato de trimetilolpropano, propoxilato triacrilato de trimetilolpropano, etoxilato tetraacrilato de pentaeritritol, propoxilato triacrilato de pentaeritritol, propoxilato tetraacrilato de pentaeritritol, etoxilato diacrilato de neopentilglicol, propoxilato diacrilato de neopentilglicol.

Ejemplos de compuestos insaturados de mayor peso molecular (oligómeros, prepolímeros) son ésteres de ácidos carboxílicos y polioles o poliepóxidos etilénicamente insaturados mono- o poli-funcionales, y polímeros que tienen 55 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 alquídicas, copolímeros de polibutadieno y butadieno, copolímeros de poliisopreno e isopreno, polímeros y copolímeros que tienen grupos (met)acrílicos en las cadenas laterales, y también mezclas de uno o más de dichos polímeros.

5 Ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados mono o polifuncionales 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. Se prefieren ácido acrílico y metacrílico.

10 Sin embargo, también se pueden utilizar ácidos di- o poli-carboxílicos saturados en mezcla con ácidos carboxílicos insaturados. 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 heptandicarboxílico, ácido sebácico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido hexahidroftálico. Como polioles, son adecuados polioles aromáticos y especialmente alifáticos y cicloalifáticos. Ejemplos de polioles aromáticos son hidroquinona, 4,4'-dihidroxi-difenilo, 2,2-di(4-hidroxifenil)propano, y también novolacas y resoles. Ejemplos de poliepóxidos son aquellos basados en los polioles mencionados, especialmente polioles aromáticos y epiclohidrina. También adecuados como polioles son polímeros y copolímeros que contienen grupos hidroxilo en la cadena polimérica o en grupos laterales tales como, por ejemplo, alcohol polivinílico y copolímeros de los mismos o ésteres de hidroxialquilo del ácido polimetacrílico o copolímeros de los mismos. Otros polioles adecuados son oligoésteres que tienen grupos hidroxilo terminales.

20 Ejemplos de polioles alifáticos y cicloalifáticos son alquilenodiolos que tienen preferiblemente 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 tienen pesos moleculares preferiblemente desde 200 hasta 1500, 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-dihidroxi-metilciclohexano, glicerol, tris(β -hidroxietil)amina, trimetilolefano, trimetilopropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y sorbitol.

25 Los polioles se pueden esterificar parcial o totalmente con uno o con diferentes ácidos carboxílicos insaturados, es posible modificar los grupos hidroxilo libres en ésteres parciales, por ejemplo, esterificarse o esterificarse con otros ácidos carboxílicos.

Ejemplos de poliuretanos son aquellos compuestos 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 llevan grupos vinilo, poliuretanos metacrilados, poliéteres y polioles metacrilados.

30 Componentes (A) adecuados también son los acrilatos que se han modificado mediante reacción con aminas primarias y secundarias, como se describe, por ejemplo, en el documento US3844916, en el documento EP280222, en el documento US5482649 o en el documento US5734002. Dichos acrilatos modificados con amina también se denominan acrilatos de amina. Los acrilatos de amina se pueden obtener, por ejemplo, bajo el nombre EBECRYL 80, EBECRYL 81, EBECRYL 83, EBECRYL 7100 de UCB Chemicals, bajo el nombre Laromer PO 83F, Laromer PO 84F, Laromer PO 94F de BASF, bajo el nombre PHOTOMER 4775 F, PHOTOMER 4967 F de Cognis o bajo el nombre CN501, CN503, CN550 de Cray Valley y GENOMER 5275 de Rahn.

También se pueden utilizar algunos aglutinantes de acrilato diseñados especialmente para aplicaciones de poco olor y extraíbles en la formulación. Dichas resinas están disponibles comercialmente por ejemplo bajo el nombre comercial de resinas Ebecryl LEO.

40 Adicionalmente, se pueden utilizar composiciones catiónicamente curables por UV como parte del componente (A) para el curado UV híbrido catiónico/radical. Dichos sistemas comprenden normalmente epóxidos alifáticos y/o aromáticos, por lo menos un poliol o polivinil poliol u oxetano y también por lo menos un fotoiniciador que genera cationes. Dichos epóxidos, polioles y polivinil polioles son conocidos en la técnica y están disponibles comercialmente. Los fotoiniciadores utilizados habitualmente son sales de yodonio y sulfonio como se describe, por ejemplo, en el documento US6306555. Adicionalmente, se pueden agregar compuestos etilénicamente insaturados a dichas composiciones catiónicamente curables por UV. También es posible agregar solventes o agua a las composiciones utilizadas en el proceso de acuerdo con la invención. Los solventes adecuados son solventes que son conocidos por los expertos en la técnica y son convencionales especialmente en tecnología de recubrimiento de superficies. Ejemplos son diversos solventes orgánicos tales como, por ejemplo, cetonas, por ejemplo metil etil cetona, ciclohexanona; hidrocarburos aromáticos, por ejemplo tolueno, xileno o tetrametilbenceno; éteres de glicol, por ejemplo éter de dietilenglicol monoetilo, éter de dipropilenglicol dietilo; ésteres, por ejemplo acetato de etilo; hidrocarburos alifáticos, por ejemplo hexano, octano, decano; o solventes de petróleo, por ejemplo éter de petróleo.

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

Dichas dispersiones de prepolímero acuosas curables por radiación se pueden obtener comercialmente en muchas variaciones. Se deben entender como una dispersión que consiste en agua y por lo menos un prepolímero disperso en ella. La concentración del agua en esos sistemas es, por ejemplo, desde 5 hasta 80% en peso, especialmente desde 30 hasta 60% en peso. La mezcla de prepolímero o prepolímero curable por radiación está presente en concentraciones de, por ejemplo, desde 95 hasta 20% en peso, especialmente desde 70 hasta 40% en peso. La suma de los porcentajes indicados para agua y prepolímero en esas composiciones es en cada caso 100; los auxiliares y aditivos, que están presentes en cantidades variables dependiendo del uso previsto, son adicionales a los mismos.

Los prepolímeros formadores de película curables por radiación, que se dispersan o en muchos casos se disuelven en agua, son prepolímeros etilénicamente insaturados mono- o poli-funcionales capaces de iniciación por radicales libres y conocidos per se para dispersiones acuosas de prepolímero; por ejemplo, tienen un contenido de 0.01 a 1.0 mol de enlaces dobles polimerizables por 100 g de prepolímero y un peso molecular promedio de, por ejemplo, por lo menos 400, especialmente desde 500 hasta 10 000, aunque dependiendo del uso previsto de los prepolímeros que tienen pesos moleculares más altos también entran en consideración. Se utilizan, por ejemplo, poliésteres que contienen enlaces dobles C-C polimerizables y tienen un índice de acidez de como máximo 10, poliéteres que contienen enlaces dobles C-C polimerizables, productos de reacción que contienen grupos hidroxilo de un poliepóxido que contiene por lo menos dos grupos epóxido por molécula con por lo menos un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado, (metacrilatos) de poliuretano y también copolímeros acrílicos que contienen radicales acrílicos α,β -etilénicamente insaturados como se describe, por ejemplo, en el documento EP012339. También se pueden usar mezclas de esos prepolímeros. También son adecuados, por ejemplo, los prepolímeros polimerizables descritos en el documento EP033896, que son aductos de tioéter de prepolímeros polimerizables que tienen un peso molecular medio de por lo menos 600, un contenido de grupo carboxilo desde 0.2 hasta 15% y un contenido desde 0.01 hasta 0.8 mol de enlaces dobles C-C polimerizables por 100 g de prepolímero. Otras dispersiones acuosas adecuadas con base en productos de polimerización de éster de alquilo de ácido (met)acrílico particulares se describen en el documento EP041125; los prepolímeros adecuados, dispersables en agua, curables por radiación, obtenidos a partir de acrilatos de uretano se encuentran, por ejemplo, en el documento DE2936039.

Los compuestos fotopolimerizables (A) se utilizan solos 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, desde 5 hasta 95% en peso, preferiblemente desde 10 hasta 90% en peso y especialmente desde 40 hasta 90% en peso, con base en el material sólido total. El aglutinante se selecciona de acuerdo con el campo de uso y las propiedades requeridas para ello, tales como, por ejemplo, capacidad de desarrollo en sistemas de solventes acuosos y orgánicos, adhesión a sustratos y sensibilidad al oxígeno.

Los aglutinantes adecuados son, por ejemplo, polímeros que tienen pesos moleculares desde aproximadamente 5000-2 000 000, preferiblemente 10 000-1 000 000. 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 de ácido metacrílico), poli(ésteres de alquilo de ácido acrílico); ésteres y éteres de celulosa, por ejemplo acetato de celulosa, acetato butirato de celulosa, metilcelulosa, etilcelulosa; polivinilbutiral, polivinilformal, 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, polímeros de copoli(etileno/acetato de vinilo), por ejemplo policaprolactama y poli(hexametilenadipamida), poliésteres, por ejemplo poli(tereftalato de etilenglicol) y poli(succinato de hexametilenglicol).

También se pueden utilizar compuestos insaturados en mezcla con componentes formadores de película no fotopolimerizables. Estos últimos son, por ejemplo, polímeros de secado físico o soluciones de los mismos en solventes orgánicos, por ejemplo nitrocelulosa o acetobutirato de celulosa, pero también pueden ser resinas curables química o térmicamente, por ejemplo poliisocianatos, poliepóxidos o resinas de melamina. Se debe entender que las resinas de melamina incluyen no solo productos de condensación de melamina (= 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina) sino también aquellos derivados de melamina. En general, el aglutinante es un aglutinante formador de película con base en una resina termoplástica o termocurable, principalmente una resina termocurable. Ejemplos de los mismos son resinas alquídicas, acrílicas, de poliéster, de fenol, de melamina, de epoxi y de poliuretano y mezclas de las mismas. El uso concomitante de resinas curables térmicamente es de importancia para el uso en los denominados sistemas híbridos, que se fotopolimerizan y también se entrecruzan térmicamente. El componente (A) también puede comprender aglutinantes formadores de película con base basados en una resina termoplástica o termocurable, principalmente una resina termocurable. Ejemplos de los mismos son resinas alquídicas, acrílicas, de poliéster, de fenol, de melamina, de epoxi y de poliuretano y mezclas de las mismas. Ejemplos de los mismos se describen en, por ejemplo, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5a Ed., Vol. A18, pp. 368-426, VCH, Weinheim 1991.

5 El aglutinante puede ser un aglutinante que se cure completamente a temperaturas frías o calientes, para lo cual puede ser ventajoso la adición de un catalizador de curado. Los catalizadores adecuados que aceleran el curado completo del aglutinante se describen en, por ejemplo, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A18, p. 469, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991. Los documentos WO99/03930; WO2000/010974 y WO2000/020517 describen aglutinantes modificados con maleimida. Los aglutinantes modificados con maleimida de este tipo también pueden estar presentes en la composición fotocurable de la presente invención.

Ejemplos de aglutinantes son:

- 10 1. recubrimientos de superficies con base en resinas alquídicas, de acrilato, poliéster, epoxi o melamina entrecruzables en frío o en caliente o mezclas de dichas resinas, opcionalmente con la adición de un catalizador de curado;
- 15 2. composiciones de recubrimiento de superficies de poliuretano de dos componentes con base en resinas de acrilato, poliéster o poliéter que contienen grupos hidroxilo e isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;
3. composiciones de recubrimiento de superficies de poliuretano de dos componentes con base en resinas de acrilato que contiene grupos tiol, poliéster o poliéter e isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;
4. composiciones de recubrimiento de superficies de poliuretano de un solo componente con base en isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos bloqueados, que se desbloquean durante el secado en estufa; opcionalmente, también es posible la adición de resinas de melamina;
- 20 5. composiciones de recubrimiento de superficies de poliuretano de monocomponente con base en uretanos o poliuretanos alifáticos o aromáticos y resinas de acrilato, poliéster o poliéter que contienen grupos hidroxilo;
6. composiciones de recubrimiento de superficie de poliuretano monocomponente con base en acrilatos de uretano alifáticos o aromáticos o acrilatos de poliuretano que tienen grupos amina libres en la estructura de uretano, y resinas de melamina o resinas de poliéter, opcionalmente con la adición de un catalizador de curado;
- 25 7. composiciones de recubrimiento de superficies de dos componentes con base en (poli)cetiminas e isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;
8. composiciones de recubrimiento de superficies de dos componentes con base en (poli)cetiminas y una resina de acrilato insaturada o una resina de poliactetoacetato o un éster de metilo de metacrilamidoglicolato;
- 30 9. composiciones de recubrimiento de superficies de dos componentes con base en poliacrilatos y poliepóxidos que contienen grupos carboxilo o amino;
10. composiciones de recubrimiento de superficies de dos componentes con base en resinas de acrilato que contienen un grupo anhídrido y un componente polihidroxilado o poliamino;
11. composiciones de recubrimiento de superficies de dos componentes con base en anhídridos y poliepóxidos que contienen acrilato;
- 35 12. composiciones de recubrimiento de superficies de dos componentes con base en (poli)oxazolininas y resinas de acrilato que contienen grupos anhídrido o resinas de acrilato insaturadas o isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;
13. composiciones de recubrimiento de superficies de dos componentes con base en (poli)acrilatos y (poli)malonatos insaturados;
- 40 14. composiciones de recubrimiento de superficie de poliacrilato termoplástico con base en resinas de acrilato termoplásticas o resinas de acrilato entrecruzables extrínsecamente, en combinación con resinas de melamina eterificadas;
- 45 15. sistemas de recubrimiento de superficie, especialmente capas transparentes, con base en isocianatos bloqueados con malonato con resinas de melamina (por ejemplo, hexametoximatilmelamina) como reticuladores (catalizados por ácido);

16. sistemas curables por UV con base en acrilatos de uretano oligoméricos y/o acrilatos de acrilato, opcionalmente con la adición de otros oligómeros o monómeros;

17. sistemas de curado dual, que se curan primero térmicamente y luego se curan con UV, o viceversa, en los que los constituyentes de la composición de recubrimiento superficial contienen enlaces dobles que se pueden hacer reaccionar mediante luz UV y fotoiniciadores y/o mediante curado de haz de electrones.

Ambos sistemas de 1 componente (1C) y 2 componentes (2C) se pueden utilizar como aglutinantes. Ejemplos de dichos sistemas se describen en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A18, Paints and Coatings, página 404-407, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1991).

La composición se puede optimizar al modificar específicamente la formulación, por ejemplo al variar la relación aglutinante/reticulador.

El experto en la técnica de recubrimiento o la tecnología de la tinta estará familiarizado con dichas medidas.

La composición fotopolimerizable de la invención, por ejemplo, comprende adicionalmente un polímero aglutinante (e), en particular un copolímero de metacrilato y ácido metacrílico.

Adicionalmente al fotoiniciador, las mezclas fotopolimerizables pueden comprender diversos aditivos (D). Ejemplos de los mismos son inhibidores térmicos, que están destinados a prevenir la polimerización prematura, por ejemplo 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidin-1-oxil (4-hidroxi-TEMPO) y derivados de los mismos, por ejemplo radicales bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxil-4-il)-decanodioato o polialquil-piperidin-N-oxil, 3-aryl-benzofuran-2-ona y derivados de los mismos, por ejemplo 5,7-di-tert-butil-3-fenil-3H-benzofuran-2-ona (como se describe en, por ejemplo, WO01/42313), hidroquinona, derivados de hidroquinona, p-metoxifenol, β-naftol o fenoles estéricamente impedidos, por ejemplo 2,6-di(tert-butil)-p-cresol. Con el fin de aumentar la estabilidad de almacenamiento oscuro, es posible utilizar, 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 propósito de excluir el oxígeno atmosférico durante la polimerización, es posible agregar parafina o sustancias similares a la cera que, al ser insolubles en el polímero, migran a la superficie al comienzo de la polimerización y forman una capa superficial transparente que impide la entrada de aire. Igualmente posible es la aplicación de una capa impermeable al oxígeno.

Como estabilizadores a la luz, es posible agregar absorbentes de UV, por ejemplo aquellos del tipo hidroxifenilbenzotriazol, hidroxifenilbenzofenona, amida de ácido oxálico o hidroxifenil-s-triazina. Dichos compuestos se pueden utilizar solos o en forma de mezclas, con o sin el uso de aminas estéricamente impedidas (HALS). Dichos compuestos son ampliamente conocidos por los expertos en la técnica.

Ejemplos de dichos absorbentes de UV y fotoestabilizadores se divulgan en el documento WO04/074328, página 12, línea 9 a página 14, línea 23. Adicionalmente, se pueden utilizar aditivos que son habituales en la técnica tales como, por ejemplo, antiestáticos, mejoradores de flujo y promotores de adhesión.

De acuerdo con la invención, si la formulación comprende aglutinante, se pueden agregar adicionalmente catalizadores de secado térmico o de curado a la formulación como aditivos adicionales (D). Posibles catalizadores de secado, o catalizadores de curado térmico, son, por ejemplo, compuestos metálicos orgánicos, aminas y/o fosfinas. Los compuestos orgánicos metálicos son, por ejemplo, carboxilatos metálicos, especialmente aquellos metales Pb, Mn, Hf, Co, Zn, Zr o Cu, o quelatos metálicos, especialmente aquellos de los metales Hf, Al, Ti o Zr, o compuestos organometálicos, como por ejemplo compuestos de organoestaño. 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 o los linoleatos o talatos correspondientes (aceite de resina, que contiene ácidos de colofonia, ácidos oleico y linoleico). Ejemplos de quelatos de metales son los quelatos de aluminio, titanio o zirconio de acetil acetona, acetato de etilacetilo, salicilaldehído, salicilaldoxima, o-hidroxiacetofenona o acetato de etiltrifluoroacetilo y los alcóxidos de aquellos metales. Ejemplos de compuestos de organoestaño son óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño y dioctoato de dibutilestaño. Ejemplos de aminas son especialmente aminas terciarias tales como, por ejemplo, tributilamina, trietanolamina, N-metildietanolamina, N-dimetiletanolamina, N-etilmorfolina, N-metilmorfolina y diazabiciclooctano (trietilendiamina) y sus sales. Ejemplos adicionales son sales de amonio cuaternario, tales como por ejemplo cloruro de trimetilbencilamonio. También es posible utilizar fosfinas tales como, por ejemplo, trifenilfosfina, como catalizadores de curado. Los catalizadores adecuados también se describen en, por ejemplo, J. Bielemann, Lackadditive, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1998, páginas 244-247. Ejemplos son ácidos carboxílicos tales como, por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico, ácido dodecibencenosulfónico, ácido dinonilnaftalenosulfónico y ácido dinonilnaftalendisulfónico. También se pueden utilizar, por ejemplo, ácidos sulfónicos latentes o bloqueados, es posible que el bloqueo del ácido sea iónico o no iónico.

Dichos catalizadores se usan en concentraciones habituales en la técnica y son conocidos por el experto.

5 Con el fin de acelerar la fotopolimerización, se pueden agregar aminas como aditivos (D) adicionales, especialmente aminas terciarias, por ejemplo tributilamina, trietanolamina, éster de etilo de ácido p-dimetilaminobenzoico, cetona de Michler, N-metil-dietanolamina, N-dimetiletanolamina, N-etilmorfolina, N-metilmorfolina, diazabicyclooctano (trietilendiamina), 18-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN) y sus sales. Otros ejemplos son sales de amonio cuaternario, por ejemplo cloruro de trimetilbencilamonio. La acción de las aminas se puede reforzar al agregar cetonas aromáticas de tipo benzofenona. Las aminas que son adecuadas como agentes de captura de oxígeno son, por ejemplo, N,N-dialquilalaninas como se describe en el documento EP339841. Otros aceleradores, iniciadores y autooxidantes son tioles, tioéteres, disulfuros y fosfinas como se describe, por ejemplo, en los documentos EP438123 y GB2180358.

También es posible agregar reactivos de transferencia de cadena habituales en la técnica a las composiciones de acuerdo con la invención. Ejemplos son mercaptanos, aminas y benzotiazol.

15 La fotopolimerización también se puede acelerar mediante adición, como aditivos (D) adicionales, de fotosensibilizadores, que cambian o amplían la sensibilidad espectral. Estos incluyen especialmente compuestos de carbonilo aromáticos tales como, por ejemplo, derivados de benzofenona, derivados de tioxantona, que incluyen especialmente isopropil tioxantona, derivados de antraquinona y derivados de 3-acilcumarina, terfenilos, estilircetonas y 3-(aroilmetilén)-tiazolinas, canforquinona y también eosina, tintes de rodamina y eritrosina.

20 Las aminas mencionadas anteriormente, por ejemplo, también se pueden considerar fotosensibilizadores. Ejemplos de compuestos sensibilizadores (D) adecuados se divulgan en el documento WO06/008251, página 36, línea 30 a la página 38, línea 8. El proceso de curado, especialmente de las composiciones pigmentadas (por ejemplo pigmentadas con dióxido de titanio), también se puede asistir al agregar un aditivo (D) adicional que en condiciones térmicas es un componente formador de radicales libres, por ejemplo un compuesto azo, por ejemplo 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), un triazeno, un diazo sulfuro, 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 EP245639.

Aditivos (D) habituales adicionales son, dependiendo del uso previsto, agentes blanqueadores fluorescentes, rellenos, por ejemplo rellenos de kaolín, talco, barita, yeso, tiza o silicato, agentes humectantes o mejoradores del flujo.

30 Para curar recubrimientos gruesos y pigmentados, es adecuada la adición de microesferas de vidrio o fibras de vidrio en polvo, como se describe, por ejemplo, en el documento US5013768.

35 Las formulaciones también pueden comprender tintes y/o pigmentos blancos o de color [como aditivo (D) adicional]. Dependiendo del uso previsto, se pueden utilizar pigmentos tanto inorgánicos como orgánicos. Dichos aditivos serán conocidos por aquellos expertos en la técnica; algunos ejemplos son pigmentos de dióxido de titanio, por ejemplo del tipo rutilo o anatasa, negro de humo, óxido de zinc, por ejemplo blanco de zinc, óxidos de hierro, por ejemplo amarillo de óxido de hierro, rojo de óxido de hierro, amarillo de cromo, verde de cromo, amarillo de titanio níquel, azul ultramar, azul cobalto, vanadato de bismuto, amarillo de cadmio o rojo de cadmio. 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 trifenilmetano, y también diceto-pirrol-pirrol, isoindolinona, por ejemplo pigmentos de tetracloroisoindolinona, isoindolina, dioxazina, bencimidazolona y quinoftalona. Los pigmentos se pueden utilizar en las formulaciones individualmente o en una mezcla.

Los pigmentos se agregan a las formulaciones, de acuerdo con el uso destinado, en cantidades habituales en la técnica, por ejemplo en una cantidad desde 1 hasta 60% en peso, o desde 10 hasta 30% en peso, con base en la masa total.

45 Las formulaciones también pueden comprender, por ejemplo, tintes orgánicos de una gran variedad de clases. Ejemplos son tintes azoicos, tintes de metino, tintes de antraquinona o tintes complejos de metales. Las concentraciones habituales son, por ejemplo, desde 0.1 hasta 20%, especialmente desde 1 hasta 5%, con base en la masa total.

50 La selección de los aditivos es con base en el campo particular de uso de la composición fotopolimerizable y las propiedades deseadas en ese campo.

El objeto de la invención también es una composición fotopolimerizable como se describió anteriormente como aditivo (D) adicional que comprende un pigmento o tinte o una mezcla de pigmentos o tintes.

Los aditivos (D) descritos anteriormente son habituales en la técnica y, de acuerdo con lo anterior, se utilizan en las cantidades habituales en la técnica.

Los compuestos fotoiniciadores de la fórmula (1) o mezclas de dichos compuestos también se pueden utilizar en mezclas con diluyentes reactivos, tales como por ejemplo acrilatos de polioles. Dichos diluyentes reactivos están por ejemplo disponibles bajo los nombres comerciales SR (proporcionado por Sartomer) o Laromer (proporcionado por BASF). Ejemplos son SR306 (diacrilato de tripropilenglicol), SR344 (diacrilato de polietilenglicol [PEG400]), SR9020 (triacrilato de gliceril propoxi), SR355 (tetraacrilato de bistrimetilol propano), SR295 (tetraacrilato de pentaeritritol), SR494 (tetraacrilato de pentaeritritol polietilenglicol éter), SR399 (pentaacrilato de dipentaeritritol), DPHA=dipentaeritritol hexaacrilato, SR341 (aminaacrilato), LAROMER TMPTA (trimetilolpropano triacrilato), LAROMER BDDA (diacrilato de butanodiol), LAROMER HDDA (diacrilato de hexanodiol), LAROMER TPGDA (triacrilato de tripropilenglicol), LAROMER DPGDA (diacrilato de dipropilenglicol), LAROMER LR 8863 (triacrilato etoxilado TMP).

La lista anterior no pretende ser exhaustiva, en particular no está destinada a limitar el alcance de la invención.

Por supuesto, es posible utilizar mezclas del compuesto de la invención con fotoiniciadores (C) conocidos, por ejemplo mezclas con cánfor quinona; benzofenona, derivados de benzofenona, tales como 2,4,6-trimetilbenzofenona, 2-metilbenzofenona, 3-metilbenzofenona, 4-metilbenzofenona, 2-metoxycarbonilbenzofenona 4,4'-bis(clorometil)benzofenona, 4-clorobenzofenona, 4-fenilbenzofenona, 3,3'-dimetil-4-metoxi-benzofenona, [4-(4-metilfeniltio)fenil]-fenilmetanona, metil-2-benzoilbenzoato, 3-metil-4'-fenilbenzofenona, 2,4,6-trimetil-4'-fenilbenzofenona, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona; compuestos cetol, como por ejemplo bencildimetilcetal; acetofenona, derivados de acetofenona, por ejemplo α -hidroxycicloalquil fenil cetonas o α -hidroxialquil fenil cetonas, tales como por ejemplo 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona, 1-hidroxi-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; α -hidroxi cetonas oligoméricas; dialcoxiacetofenonas, α -hidroxi- o α -aminoacetofenonas, por ejemplo (4-metilfeniltio)benzoil)-1-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-aroi-1,3-dioxolanos, éteres de benzoin alquilo y bencil cetales, por ejemplo dimetil bencil cetal, ésteres fenilgloxálicos y derivados de los mismos, por ejemplo α -oxo bencenoacetato de metilo, éster de 2-(2-hidroxi-etoxi)-etilo de ácido oxo-fenil-acético, ésteres fenilgloxálicos diméricos, por ejemplo éster de 1-metil-2-[2-(2-oxo-2-fenil-acetoxi)-propoxi]-etilo de ácido oxo-fenil-acético; ésteres de oxima, por ejemplo 1,2-octanodiona 1-[4-(feniltio)fenil]-2-(O-benzoiloxima), etanona 1-[9-etil-6-(2-metilbenzoil)-9H-carbazol-3-il]-1-(O-acetiloxima), 9H-tioxanteno-2-carboxaldehído 9-oxo-2-(O-acetiloxima), o por ejemplo una combinación de ésteres de oxima con α -amino cetonas, por ejemplo una combinación de (4-morfolinobenzoil)-1-bencil-1-dimetilaminopropano con [4-(2-metilfenilcarboxi)fenil]-bis[4-(O-acetiloximina)fenil] amina; perésteres, por ejemplo perésteres tetracarboxílicos de benzofenona como se describe por ejemplo en el documento EP126541, óxidos de monoacil fosfina, por ejemplo óxido de (2,4,6-trimetilbenzoil) difenilfosfina, éster de ácido etil (2,4,6-trimetilbenzoilfenil)fosfínico; 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-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, sistemas de hexaarilbisimidazol/coincidos, por ejemplo ortoclorohexafenil-bisimidazol combinado con 2-mercaptobenzotiazol, compuestos de ferrocenio, o titanocenos, por ejemplo bis(ciclopentadienil)-bis(2,6-difluoro-3-pirrilfenil) titanio. Adicionalmente, se pueden utilizar compuestos de borato como coincidos.

Muchos de dichos fotoiniciadores (C) adicionales están comercialmente disponibles, por ejemplo bajo los nombres comerciales DAROCUR® y IRGACURE® de Ciba Inc. (parte de BASF SE).

La composición fotopolimerizable como se describió anteriormente por ejemplo comprende 0.05 a 15% en peso, preferiblemente 0.1 a 5% en peso, del fotoiniciador (B) o los fotoiniciadores (B) + (C), con base en la composición.

Las composiciones de acuerdo con la invención se pueden utilizar para diversos fines, por ejemplo en recubrimientos de sobrepresión, como tinta de impresión, por ejemplo tinta de serigrafía, tinta para impresión offset o flexográfica, tinta para inyección de tinta, tinta para impresión con alimentación de hojas, tinta de electrofotografía, tinta de huecogrado, como lacas transparentes, capas blancas o capas pigmentadas con color, por ejemplo para madera o metal, como recubrimientos en polvo, como pinturas, entre otros para papel, madera, metal o plástico, como pinturas curables por luz natural para marcar estructuras y carreteras, pinturas para edificios, construcciones, vehículos, etc., para procesos de reproducción fotográfica, para materiales de grabación holográfica, para procesos de grabación de imágenes o en la producción de planchas de impresión que se pueden desarrollar utilizando solventes orgánicos o utilizando medios acuosos alcalinos, para la producción de máscaras para serigrafía, como compuestos de relleno dental, como adhesivos, como adhesivos sensibles a presión, como resinas de laminación, como resinas de ataque o permanente, tanto líquidas como secas, como dieléctricos

fotoestructurables, y como máscaras de soldadura para circuitos electrónicos, ya que resisten la producción de filtros de color para cualquier tipo de pantalla o creación de estructuras durante la fabricación de pantallas de plasma y pantallas electroluminiscentes, en la producción de interruptores ópticos, redes ópticas (rejillas de interferencia), en fabricación de artículos tridimensionales por curado en masa (curado UV en moldes transparentes) o de acuerdo con el proceso de estereolitografía, como se describe, por ejemplo, en el documento US4575330, 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 capas de gel y composiciones de capas gruesas, en el recubrimiento o sellado de componentes electrónicos o como recubrimientos para fibras ópticas. Las composiciones también son adecuadas para la producción de lentes ópticas, por ejemplo lentes de contacto o lentes Fresnel, y también en la fabricación de aparatos médicos, ayudas o implantes. Las composiciones también se pueden utilizar para la preparación de geles que tienen propiedades termotrópicas. Dichos geles se describen, por ejemplo, en los documentos DE1970064 y EP678534.

Adicionalmente el fotocurado es de gran importancia para aplicaciones de impresión, ya que el tiempo de secado de la tinta es un factor crítico para la velocidad de producción de los productos gráficos, y debería ser del orden de fracciones de segundos. Las tintas curables por UV son particularmente importantes para serigrafía, tintas offset, tintas a chorro de tinta, tintas de impresión flexográfica, tintas de huecograbado, tintas electrofotográficas, tintas para hojas, barnices o imprimadores de sobreimpresión.

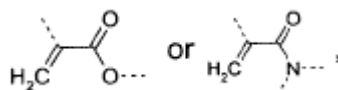
Como ya se mencionó anteriormente, los fotoiniciadores novedosos también son muy adecuados para producir placas de impresión por ejemplo placas de impresión flexo o placas de impresión offset. Esta aplicación utiliza, por ejemplo, mezclas de poliamidas lineales solubles o estireno/butadieno y/o caucho de estireno/isopreno, poliacrilatos o metacrilatos de polimetilo que contienen grupos carboxilo, polivinil alcoholes 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) están expuestas sobre el negativo (o positivo) del original impreso, y las partes no curadas se lavan posteriormente utilizando un solvente apropiado o soluciones acuosas.

Las tintas de impresión son conocidas por los expertos en la técnica, se utilizan ampliamente en la técnica y se describen en la bibliografía. Son, por ejemplo, tintas de impresión pigmentadas y tintas de impresión coloreadas con tintes.

Una tinta de impresión es, por ejemplo, una dispersión líquida o en forma de pasta que comprende colorantes (pigmentos o tintes), aglutinantes y también opcionalmente solventes y/u opcionalmente agua y aditivos. En una tinta de impresión líquida, el aglutinante y, si es aplicable, los aditivos generalmente se disuelven en un solvente. Las viscosidades habituales en el viscosímetro Brookfield son, por ejemplo, desde 20 hasta 5000 mPa·s, por ejemplo desde 20 hasta 1000 mPa·s, para tintas de impresión líquidas. Para tintas de impresión en forma de pasta, los valores varían, por ejemplo, desde 1 hasta 100 Pa·s, preferiblemente desde 5 hasta 50 Pa·s. El experto en la técnica estará familiarizado con los ingredientes y composiciones de tintas de impresión.

Los pigmentos adecuados, como las formulaciones de tintas de impresión habituales en la técnica, son generalmente conocidos y ampliamente descritos. Las tintas de impresión comprenden pigmentos ventajosamente en una concentración de, por ejemplo, desde 0.01 hasta 40% en peso, preferiblemente desde 1 hasta 25% en peso, especialmente desde 5 hasta 15% en peso, con base en el peso total de la tinta de impresión. Las tintas de impresión se pueden utilizar, por ejemplo, para impresión calcográfica, impresión en huecograbado, impresión flexográfica, serigrafía, impresión offset, litografía o impresión de chorro de tinta continua o a gotas sobre material pretratado de acuerdo con el proceso de la invención utilizando formulaciones generalmente conocidas, por ejemplo en publicación, empaquetado o envío, en logística, en publicidad, en impresión de seguridad o en el campo de equipos de oficina. Tintas de impresión adecuadas son tanto tintas de impresión a base de solvente como tintas de impresión a base de agua.

De interés son, por ejemplo, las tintas de impresión con base en acrilato acuoso. Se entenderá que dichas tintas incluyen polímeros o copolímeros que se obtienen mediante polimerización de por lo menos un monómero que contiene un grupo



y que se disuelven en agua o en un solvente orgánico que contiene agua. Los solventes orgánicos adecuados son solventes miscibles en agua utilizados habitualmente por los expertos en la técnica, por ejemplo alcoholes, tales como metanol, etanol e isómeros de propanol, butanol y pentanol, etilenglicol y éteres de los mismos, tales como éter de etilenglicol metiloy éter de etilenglicol etilo y cetonas, tales como acetona, etil metil cetona o ciclo, por ejemplo isopropanol. Se prefieren el agua y alcoholes.

Las tintas de impresión adecuadas comprenden, por ejemplo, como aglutinante principalmente un polímero o copolímero de acrilato y el solvente se selecciona, por ejemplo, del grupo que consiste en agua, alcoholes C₁-C₅, etilenglicol, 2-(alcoxi C₁-C₅)-etanol, acetona, etil metil cetona y cualquier mezcla de los mismos.

5 Adicionalmente al aglutinante, las tintas de impresión también pueden comprender aditivos habituales conocidos por los expertos en la técnica en concentraciones habituales.

Para la impresión en huecograbado o flexográfica, una tinta de impresión normalmente se prepara mediante dilución de un concentrado de tinta de impresión y luego se puede utilizar de acuerdo con métodos conocidos per se.

10 Las tintas de impresión pueden, por ejemplo, comprender también sistemas alquídicos que secan oxidativamente. Las tintas de impresión se secan de una manera conocida en la técnica, opcionalmente con calentamiento del recubrimiento.

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 también el objeto de la invención es una composición fotopolimerizable como se describió anteriormente como aditivo (D) adicional que comprende un dispersante o una mezcla de dispersantes.

15 Los dispersantes que entran en consideración incluyen, por ejemplo, dispersantes habituales, tales como dispersantes solubles en agua con base 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. Dichos dispersantes se conocen y se describen, por ejemplo, en los documentos US5186846 y DE19727767. Los fenoles oxalquilados adecuados también se conocen y se describen, por ejemplo, en los
20 documentos US4218218 y DE19727767. 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 copolímeros o terpolímeros de vinilpirrolidona con acetato de vinilo y/o alcohol vinílico.

También es posible, por ejemplo, utilizar ácidos poliméricos que actúen tanto como dispersantes como aglutinantes.

25 Ejemplos de componentes aglutinantes adecuados que se pueden mencionar incluyen monómeros, prepolímeros y polímeros que contienen el grupo (met)acrilato, que contienen el grupo vinilo y/o, dependiendo de la aplicación prevista, que contienen grupos epoxi y mezclas de los mismos. Ejemplos adicionales son acrilatos de melamina y acrilatos de silicona. Los compuestos de acrilato también pueden estar modificados no iónicamente (por ejemplo, provistos de grupos amino) o modificados iónicamente (por ejemplo, provistos de grupos ácidos o grupos de amonio) y utilizados en forma de dispersiones o emulsiones acuosas (por ejemplo, EP704469, EP012339). Adicionalmente,
30 con el fin de obtener la viscosidad deseada, los polímeros de acrilato sin solvente se pueden mezclar con los denominados diluyentes reactivos, por ejemplo monómeros que contienen grupos vinilo. Otros componentes aglutinantes adecuados son los compuestos que contienen grupo epoxi.

35 Las composiciones de tinta de impresión también pueden comprender como componente adicional, por ejemplo, un agente que tiene una acción de retención de agua (humectante), por ejemplo alcoholes polihídricos, polialquilenglicoles, que hacen que las composiciones sean especialmente adecuadas para impresión a chorro de tinta.

40 Se entenderá que las tintas de impresión pueden comprender otros auxiliares, tales como los acostumbrados especialmente para tintas de inyección de tinta (acuosas) y en las industrias de impresión y recubrimiento, por ejemplo conservantes (tales como glutaraldehído y/o tetrametilacetilenurea, antioxidantes, desgasificadores/antiespumantes, reguladores de viscosidad, mejoradores de flujo, agentes antisedimentación, mejoradores de brillo, lubricantes, promotores de adhesión, agentes antitérmicos, agentes de mateado, emulsionantes, estabilizantes, agentes hidrofóbicos, estabilizadores de luz, mejoradores de mangos y antiestáticos. Cuando dichos agentes están presentes en las composiciones, su cantidad total es generalmente $\leq 1\%$ en peso, con base en el peso de la preparación.

45 Las tintas de impresión incluyen, por ejemplo, aquellas que comprenden un tinte (con un contenido total de colorantes de, por ejemplo, 1 a 35 % en peso, con base en el peso total de la tinta). Los tintes adecuados para la coloración de dichas tintas de impresión son conocidos por los expertos en la técnica y están ampliamente disponibles comercialmente, por ejemplo, de Ciba AG, Basilea.

50 Dichas tintas de impresión puede comprender solventes orgánicos, por ejemplo solventes orgánicos miscibles en agua, por ejemplo alcoholes C₁-C₄, amidas, cetonas o cetona alcoholes, éteres, compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, polialquilenglicoles, alquileno glicoles C₂-C₆ y tioglicoles, polioles adicionales, por ejemplo

glicerol y ésteres de alquilo C₁-C₄ de alcoholes polihídricos, usualmente en una cantidad desde 2 hasta 30% en peso, con base en el peso total de la tinta de impresión.

Las tintas de impresión por ejemplo, también pueden comprender solubilizadores, por ejemplo ε-caprolactama.

5 Las tintas de impresión pueden, entre otros para el propósito de ajustar la viscosidad, comprender espesantes de origen natural o sintético. Ejemplos de espesantes incluyen espesantes de alginato comercialmente disponibles, éteres de almidón o éteres de harina de algarrobo. Las tintas de impresión comprenden dichos espesantes por ejemplo en una cantidad de desde 0.01 hasta 2% en peso, con base en el peso total de la tinta de impresión.

10 También es posible que las tintas de impresión comprendan sustancias tampón, por ejemplo bórax, borato, fosfato, polifosfato o citrato, en cantidades de por ejemplo desde 0.1 hasta 3% en peso, con el fin de establecer un valor de pH de por ejemplo desde 4 hasta 9, especialmente desde 5 hasta 8.5.

15 Como aditivos adicionales, dichas tintas de impresión pueden comprender tensioactivos o humectantes. Los tensioactivos que entran en consideración incluyen tensioactivos aniónicos y no iónicos disponibles comercialmente. Los humectantes que entran en consideración incluyen, por ejemplo, urea o una mezcla de lactato de sodio (ventajosamente en forma de una solución acuosa de 50 a 60%) y glicerol y/o propilenglicol en cantidades de por ejemplo desde 0.1 hasta 30% en peso, especialmente desde 2 hasta 30% en peso, en las tintas de impresión.

Adicionalmente, las tintas de impresión también pueden comprender aditivos habituales, por ejemplo agentes de reducción de espuma o especialmente sustancias que inhiben el crecimiento de hongos y/o bacterias. Dichos aditivos se utilizan usualmente en cantidades de desde 0.01 hasta 1 % en peso, con base en el peso total de la tinta de impresión.

20 Las tintas de impresión también se pueden preparar de manera habitual al mezclar los componentes individuales entre sí, por ejemplo en la cantidad deseada de agua.

Como ya se mencionó, dependiendo de la naturaleza del uso, puede ser necesario por ejemplo la viscosidad de otras propiedades físicas de la tinta de impresión, especialmente aquellas propiedades que influyen en la afinidad de la tinta de impresión por el sustrato en cuestión, que se adaptarán de acuerdo con lo anterior.

25 Las tintas de impresión también son adecuadas, por ejemplo, para su uso en sistemas de grabación del tipo en el que una tinta de impresión se expresa desde una pequeña abertura en forma de gotitas que están dirigidas hacia un sustrato sobre el que se forma una imagen. Los sustratos adecuados son, por ejemplo, materiales de fibra textil, papel, plásticos o láminas de aluminio pretratados mediante el proceso de acuerdo con la invención. Los sistemas de grabación adecuados son, por ejemplo impresoras a chorro de tinta disponibles comercialmente.

30 Se da preferencia a los procesos de impresión en los que se utilizan tintas de impresión acuosas. Las formulaciones de tinta s chorro de tinta preferidas comprenden epoxi ésteres (met)acrilados; poliésteres (met)acrilados o poliésteres que contienen grupos vinil-éteres, poliuretanos (met)acrilados, poliéteres y poliols.

35 Un componente preferido utilizado en chorro de tinta curable por UV son los acrilatos que se han modificado por reacción con amins primarias o secundarias, como se describe, por ejemplo, en los documentos US3844916, EP280222, US5482649 o US5734002. Dichos acrilatos modificados con amina también se denominan aminoacrilatos. Ya se han dado ejemplos anteriormente. Se sabe que en presencia de aminoacrilatos, los sistemas curables por UV muestran un mayor rendimiento de curado. Son útiles para superar la inhibición de oxígeno normalmente observada para las reacciones de polimerización inducidas por radicales, especialmente para sistemas de baja viscosidad como inyección de tinta curable por UV.

40 Quedará claro que se pueden utilizar mezclas de todos estos monómeros, prepolímeros, polímeros y oligómeros citados en las composiciones de tinta que comprenden el nuevo fotoiniciador de acuerdo con la presente invención.

La cantidad del monómero, oligómero o prepolímero fotopolimerizable a este respecto es, por ejemplo, del 10 al 80% en peso, preferiblemente del 10 al 60% en peso.

45 Las tintas que comprenden el fotoiniciador de la presente invención además de los componentes polimerizables por radicales comprenden también composiciones curables catiónicas que tienen una baja viscosidad que comprenden por lo menos un epóxido alifático o aromático, por lo menos un polioli o polivinil polialcoholes como se mencionó anteriormente, y por lo menos un fotoiniciador generador de cationes Varios de estos epóxidos son bien conocidos en la técnica y están disponibles comercialmente. Los fotoiniciadores que se pueden utilizar en las composiciones fotocurables catiónicas son, por ejemplo, sales de aril-yodonio y sales de aril-sulfonio.

- Se enfatizan dichos sistemas híbridos que contienen materias primas polimerizables catiónica y radicalmente y fotopolimerizables. Ejemplos de sistemas catiónicamente polimerizables incluyen éteres cíclicos, especialmente epóxidos y oxetanos, y también éteres vinílicos y compuestos que contienen hidroxilo. También se pueden utilizar compuestos de lactona y tioéteres cíclicos, así como vinil tioéteres. Ejemplos adicionales incluyen aminoplásticos o resinas resol fenólicas. Estas son especialmente resinas de melamina, urea, epoxi, fenólicas, acrílicas, de poliéster y alquídicas, pero especialmente mezclas de resinas acrílicas, poliéster o alquídicas con una resina de melamina. Las resinas curables por radiación contienen compuestos etilénicamente insaturados, especialmente resinas de (met)acrilato. Los ejemplos también son como se indicaron anteriormente. Adicionalmente, son interesantes los sistemas híbridos que se fotopolimerizan en una primera etapa y luego se entrecruzan mediante post-tratamiento térmico en una segunda etapa o viceversa. Dichos sistemas híbridos comprenden un compuesto insaturado en mezcla con componentes formadores de película no fotopolimerizables. Estos pueden ser, por ejemplo, polímeros de secado físico o soluciones de los mismos en solventes orgánicos, por ejemplo, nitrocelulosa o acetobutirato de celulosa. Sin embargo, también pueden ser resinas curables química o térmicamente, por ejemplo, resinas de poliisocianatos, poliepóxidos o melamina.
- 15 Otras composiciones adecuadas como por ejemplo tintas de chorro de tinta son composiciones de curado dual, que se curan primero por calor y posteriormente por radiación UV o de electrones, o viceversa, y cuyos componentes contienen enlaces dobles etilénicos como se describió anteriormente capaces de reaccionar en la irradiación con luz UV en presencia de un fotoiniciador, en el contexto de la invención, el nuevo fotoiniciador de fórmula (1) como se describió anteriormente.
- 20 Las tintas de inyección de tinta, por ejemplo, contienen un colorante. Se puede seleccionar una amplia variedad de tintes y pigmentos orgánicos e inorgánicos, solos o en combinación, para utilizar en composiciones de tinta a chorro de tinta; el experto en la técnica está familiarizado con la selección apropiada. Las partículas de pigmento deben ser suficientemente pequeñas (0.005 a 15 μm) para permitir el flujo libre de la tinta en las boquillas de eyección. Las partículas de pigmento deberían tener preferiblemente de 0.005 a 1 μm .
- 25 Las dispersiones muy finas de pigmentos y su preparación se divulgan en por ejemplo el documento US5538548.
- Las tintas preferiblemente comprenden un contenido total de colorante de 1 a 35% en peso, en particular 1 a 30% en peso, y preferiblemente 1 a 20% en peso, con base en el peso total de la tinta. Se prefiere aquí un límite de 2.5% en peso, en particular 5% en peso, y preferiblemente 7.5% en peso, como el límite inferior.
- 30 Los colorantes adecuados son, por ejemplo polvos de pigmentos puros, tales como Cyan Irgalite® Azul GLO (Ciba Inc.) o preparaciones de pigmentos tales como preparaciones de pigmentos MICROLITH.
- Las tintas a chorro de tinta pueden incluir una variedad de otros aditivos tales como por ejemplo agentes tensioactivos, biocidas, agentes tampones, agentes antimoho, agentes de ajuste del pH, agentes de ajuste de conductividad eléctrica, agentes quelantes, agentes anti-oxidación, inhibidores de polimerización, estabilizadores de luz, y similares. Dichos aditivos se pueden incluir en las tintas a chorro de tinta en cualquier cantidad efectiva, según se desee.
- 35 Un campo de uso preferido comprende recubrimientos de sobreimpresión y también recubrimientos delgados pigmentados (espesor de capa <20 μm), por ejemplo tintas de impresión que se utilizan en los métodos de impresión tales como, por ejemplo, impresión flexográfica, impresión offset, serigrafía, impresión calcográfica, impresión en huecograbado, impresión tipográfica, tampografía e impresión de inyección de tinta. Los recubrimientos de sobreimpresión comprenden normalmente compuestos etilénicamente insaturados tales como el oligómero y/o acrilatos monoméricos. También se pueden incluir acrilatos de amina.
- 40 Como se mencionó anteriormente, los recubrimientos de sobreimpresión y tintas de impresión pueden comprender también otros fotoiniciadores y co-iniciadores.
- 45 Por lo tanto también el objeto de la invención es una composición fotopolimerizable como se describió anteriormente, que es una tinta de impresión, en particular una tinta de impresión offset.
- Los fotoiniciadores de la presente invención también son adecuados para uso en adhesivos curables por UV; por ejemplo, en la preparación de adhesivos sensibles a presión, adhesivos de laminación, adhesivos de fusión en caliente, adhesivos de curado por humedad, adhesivos reactivos de silano o selladores reactivos de silano y aplicaciones relacionadas. Dichos adhesivos pueden ser adhesivos de fusión en caliente a base de agua así como adhesivos que llevan agua o que llevan solvente, adhesivos exentos de solventes líquidos o adhesivos con 2 partes de reactivos. En particular son adecuados los adhesivos sensibles a presión (PSA), por ejemplo adhesivos sensibles a presión de fusión en caliente curables por UV. Dichos adhesivos, por ejemplo, comprenden por lo menos un componente de caucho, por lo menos un componente de resina como agente de pegajosidad y por lo menos un componente de aceite, por ejemplo en la relación en peso 30:50:20. Agentes de pegajosidad adecuados son resinas

naturales o sintéticas. El experto en la técnica es consciente de los correspondientes compuestos adecuados, así como de los componentes de aceite o cauchos adecuados. Los adhesivos pre-polimerizados que contienen los isocianatos, por ejemplo en forma bloqueada, por ejemplo, se pueden procesar a alta temperatura y recubrir sobre el sustrato después del proceso de fusión en caliente, después se consigue curación completa mediante una etapa de curado adicional que implica los isocianatos bloqueados, que se realiza mediante fotoactivación del catalizador fotolatente.

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

Los compuestos de acuerdo con la invención y mezclas de los mismos también se pueden utilizar como fotoiniciadores o sistemas fotoiniciadores de radicales libres para recubrimientos en polvo curables por radiación. Los recubrimientos en polvo pueden estar basados en resinas sólidas y monómeros que contienen enlaces dobles reactivos, por ejemplo maleatos, fumaratos, éteres de vinilo, (met)acrilatos, (met)acrilamidas y mezclas de los mismos. Un recubrimiento en polvo curable por radiación UV por radicales libres se puede formular al mezclar resinas de poliéster insaturado con acrilamidas sólidas (éster de metilo por ejemplo 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 por M. Wittig y Th. Gohmann. Los recubrimientos en polvo curables por UV de radicales libres también se pueden formular al mezclar resinas de poliéster insaturado con acrilatos sólidos, metacrilatos o éteres de vinilo y un fotoiniciador (o mezcla de fotoiniciadores) de conformidad con la invención. Los recubrimientos en polvo pueden también comprender aglutinantes, como se describe en, por ejemplo, los documentos DE4228514 y EP636669. Las formulaciones de recubrimiento en polvo descritos en el documento EP636669 comprenden, por ejemplo, a) una resina insaturada de entre el grupo de poliésteres insaturados (semi-)cristalinos o amorfos, poliácridatos insaturados o sus mezclas con poliésteres insaturados, con especial preferencia dada a aquellos derivados de ácido maleico ácido o ácido fumárico; b) un agente de entrecruzamiento oligomérico o polimérico que contiene éter-vinilo, grupos funcionales de éteres de vinilo, ésteres de vinilo o (met)acrilatos, se da especial preferencia a oligómeros de éter de vinilo, por ejemplo uretanos funcionalizado con divinil éter; c) el fotoiniciador.

Los recubrimientos en polvo curables por UV también pueden comprender pigmentos blancos o de color. De acuerdo con lo anterior, por ejemplo, preferiblemente se puede utilizar dióxido de titanio rutilo en concentraciones de hasta 50% en peso con el fin de obtener un recubrimiento en polvo curado con buen poder cubriente. 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, el curado por radiación del recubrimiento utilizando luz ultravioleta y/o visible, por ejemplo utilizando lámparas de mercurio de media presión, lámparas de haluro de metal o lámparas de xenón. Una ventaja particular de los recubrimientos en polvo curables por radiación en comparación con los correspondientes recubrimientos curables térmicamente es que el tiempo de flujo después de la fusión de las partículas de polvo se puede extender según se desee con el fin de asegurar la formación de un recubrimiento de alto brillo suave. En contraste con los sistemas térmicamente curables, los recubrimientos en polvo por radiación se pueden formular de tal manera que se funden a temperaturas relativamente bajas, sin el efecto indeseable de una reducción en la vida útil. Por esa razón también son adecuados como recubrimientos para sustratos sensibles al calor, por ejemplo, madera o plástico. Sin embargo, si los recubrimientos en polvo se han de aplicar a sustratos no sensibles al calor, por ejemplo metales (recubrimientos de vehículos), también es posible hacer formulaciones de recubrimiento en polvo de "doble curado" disponibles utilizando los fotoiniciadores de acuerdo con la invención. Dichas formulaciones serán conocidas por el experto en la técnica; se curan térmicamente y también por medio de UV y se pueden encontrar en, por ejemplo, el documento US5922473.

Los compuestos de acuerdo con la invención también se pueden utilizar en forma de una solución acuosa, por ejemplo de 0.5-5%, preferiblemente 0.5-2% de dispersión en dispersiones de polímeros, por ejemplo en dispersiones acuosas de poliuretano, llamadas PUD.

Las composiciones fotocurables de acuerdo con la invención son adecuadas, por ejemplo, como sustancias de recubrimiento para sustratos de todo tipo, por ejemplo, madera, textiles, papel, cerámica, vidrio, plásticos tales como poliésteres, tereftalato de polietileno, 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 SiO₂ a los que se aplica una capa protectora o, por medio de la exposición a modo de imagen, se aplica una imagen.

Los sustratos se pueden recubrir al aplicar una composición líquida, una solución o una suspensión o un polvo al sustrato. La elección del solvente y su concentración se rigen principalmente por la naturaleza de la composición y el método de recubrimiento. El solvente debe ser inerte, es decir que no debe entrar en cualquier reacción química con los componentes, y debe ser capaz de ser eliminado de nuevo en el secado después de la operación de recubrimiento. Los solventes adecuados son, por ejemplo, cetonas, éteres y ésteres, por ejemplo, metil etil cetona,

metil isobutil cetona, ciclopentanona, ciclohexanona, N-metilpirrolidona, dioxano, tetrahidrofurano, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 1-metoxi-2-propanol, 1,2-dimetoxietano, acetato de etilo, acetato de butilo y acetato de 3-etoxipropionato.

5 La formulación se aplica uniformemente a un sustrato por medio de métodos de recubrimiento conocidos, por ejemplo mediante la impresión de métodos tales como impresión flexográfica, impresión de litografía, inyección de tinta, impresión por serigrafía, recubrimiento por rotación, inmersión, aplicación con rodillo, recubrimiento con cuchilla, cortina de vertido, aplicación con brocha o pulverización, especialmente mediante recubrimiento por pulverización electrostática y rodillo inverso, y también mediante deposición electroforética. También es posible aplicar la capa fotosensible a un soporte flexible temporal y después recubrir el sustrato final mediante la transferencia de la capa a través de la laminación. Ejemplos de tipos de aplicación se encuentran, por ejemplo, en 10 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol.A18, pp. 491-500.

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

15 Un campo adicional de uso comprende composiciones que son adecuadas para el recubrimiento de fibras de vidrio, tanto para el interior y también para el medio y capas exteriores. Las fibras de vidrio recubiertas también pueden ser reunidas en haces que dan un recubrimiento adicional. Dichas capas de recubrimiento comprenden oligómeros curables por UV, monómeros curables por UV y también por lo menos un fotoiniciador y aditivos.

Cualquier oligómero curable por radiación UV es adecuado para el recubrimiento de fibras de vidrio.

20 Campos de uso de fotocurado adicionales son recubrimiento de metal, por ejemplo la aplicación de un acabado a láminas de metal y tubos, latas o cierres de botellas, y también el fotocurado sobre recubrimientos plásticos, para recubrimientos de suelo o de pared a base de PVC.

Ejemplos de fotocurado de recubrimientos de papel son la aplicación de un acabado incoloro a las etiquetas, materiales de empaque o cubiertas para libros.

25 La fotosensibilidad de las composiciones de acuerdo con la invención generalmente se extiende desde aproximadamente 150 nm en el rango IR. La radiación adecuada está presente, por ejemplo, en la luz solar o la luz de fuentes de luz artificial. De acuerdo con lo anterior, se puede utilizar un gran número de los más diversos tipos de fuente de luz. Ambas fuentes puntuales y radiadores planiformes (matrices de lámpara) son adecuados. Ejemplos son: lámparas de arco de carbono, lámparas de arco de xenón, radiadores de media presión, de alta presión y de baja presión de mercurio dopado, cuando sea apropiado, con haluros metálicos (lámparas de haluro metálico), 30 lámparas de vapor de metal excitado por microondas, lámparas excímero, tubos fluorescentes superactínicos, lámparas fluorescentes, lámparas de argón incandescentes, lámparas de destellos, por ejemplo, lámparas de flash de alta energía, las lámparas de reflector fotográficas, diodos emisores de luz (LED, OLED), haces de electrones y rayos X. La distancia entre la lámpara y el sustrato que se va a exponer puede variar de acuerdo con el uso previsto y el tipo y fuerza de la lámpara y puede ser, por ejemplo, desde 2 cm hasta 150 cm. Especialmente adecuadas son 35 las fuentes de luz láser, por ejemplo también se pueden utilizar láseres excímeros, como láseres Krypton-F para exposición a 248 nm. Los láseres en el rango visible e infrarrojo o NIR.

Como ya se mencionó, el curado de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo únicamente mediante irradiación con radiación electromagnética. Dependiendo de la composición de la formulación que se va a curar, sin embargo, el curado térmico antes, durante o después de la irradiación es ventajoso.

40 El curado térmico se lleva a cabo mediante métodos conocidos por el experto en la técnica. En general, el curado se lleva a cabo en un horno, por ejemplo un horno de aire circulante, en una placa de calentamiento o por irradiación con lámparas IR. También es posible curado sin ayuda a temperatura ambiente, dependiendo del sistema aglutinante utilizado. Las temperaturas de curado están generalmente entre la temperatura ambiente y 150°C, por ejemplo desde 25 hasta 150°C o desde 50 hasta 150°C. En el caso de recubrimientos en polvo o recubrimientos de bobinas, las temperaturas de curado pueden ser incluso más altas, por ejemplo hasta 350°C. 45

La invención se refiere al uso de los compuestos fotoiniciadores como se describió anteriormente como fotoiniciadores para la fotopolimerización de composiciones que comprenden compuestos que contienen enlace doble etilénicamente insaturados y a un proceso para la fotopolimerización de compuestos monoméricos, oligoméricos o poliméricos que contienen por lo menos un enlace doble etilénicamente insaturado, que comprende 50 agregar a los compuestos mencionados anteriormente por lo menos un fotoiniciador como se describió anteriormente una mezcla fotoiniciadora como se describió anteriormente e irradiar la composición resultante con radiación electromagnética.

Es de interés el uso de la composición como se describió anteriormente para producir pinturas pigmentadas y no pigmentadas y barnices, recubrimientos en polvo, tintas de impresión, placas de impresión, adhesivos, adhesivos sensibles a presión, composiciones dentales, capas de gel, fotorresistencias para electrónicos, resistencia de galvanoplastia, resistencias de grabado, películas secas y líquidas, resistencias a soldadura, resistencias a fabricación de filtros de color para una variedad de aplicaciones de visualización, resistencias para generar estructuras en los procesos de fabricación de paneles de pantallas de plasma, pantallas de electroluminiscencia y LCD, separadores para LCD, para datos de almacenamiento holográficos (HDS), como composición para el encapsulado de componentes eléctricos y electrónicos, para la producción de materiales de registro magnético, piezas de micromecánica, guías de ondas, interruptores ópticos, máscaras de chapado, máscaras de ataque químico, sistemas de pruebas de color, recubrimientos para cable de fibra de vidrio, plantillas de serigrafía, para producir objetos tridimensionales por medio de estereolitografía, como material de grabación de imagen, para grabaciones holográficas, circuitos microelectrónicos, materiales decolorantes, materiales decolorantes para materiales de grabación de imagen, para materiales de grabación de imagen que utilizan microcápsulas, como material fotoprotector para un sistema de formación de imágenes directo por láser UV y visible, como material fotorresistente utilizado para formar capas dieléctricas en una capa de reconstrucción secuencial de una placa de circuito impreso; en particular el uso de una composición fotopolimerizable como se describió anteriormente para producir pinturas pigmentadas y no pigmentadas y barnices, recubrimientos en polvo, tintas de impresión, por ejemplo tintas de serigrafía, tintas para impresión offset, flexográfica de inyección de tinta, placas de impresión, adhesivos, selladores, componentes de relleno, composiciones dentales, espumas, compuestos de moldeo, composiciones de material compuesto, recubrimientos para cable de fibra de vidrio, plantillas de serigrafía, para producir objetos tridimensionales por medio de estereolitografía, y como material de grabación de imagen, composiciones fotorresistentes, materiales decolorantes, materiales decolorantes para materiales de grabación de imagen, para materiales de grabación de imagen que utilizan microcápsulas.

Adicionalmente de interés es un proceso como se describió anteriormente para producir pinturas pigmentadas y no pigmentadas y barnices, recubrimientos en polvo, tintas de impresión, placas de impresión, adhesivos, adhesivos sensibles a presión, composiciones dentales, capas de gel, resinas fotorresistencias para electrónicos, resistencias de galvanoplastia, resistencias de grabado, películas secas y líquidas, resistencias de soldadura, resistencias para fabricación de filtros de color para una variedad de aplicaciones de visualización, resistencias para generar estructuras en los procesos de fabricación de paneles de pantallas de plasma, pantallas de electroluminiscencia y LCD, separadores para LCD, para almacenamiento holográfico de datos (HDS) , como composición para el encapsulado de componentes eléctricos y electrónicos, para la producción de materiales de grabación magnética, piezas de micromecánica, guías de ondas, interruptores ópticos, máscaras de chapado, máscaras de grabado, sistemas de pruebas de color, recubrimientos para cable de fibra de vidrio, plantillas de serigrafía, para producir objetos tridimensionales por medio de estereolitografía, como material de grabación de imagen, para registros holográficos, circuitos microelectrónicas, materiales decolorantes, materiales decolorantes para materiales de grabación de imagen, para materiales de grabación de imagen que utilizan microcápsulas, como material fotorresistente para un sistema de formación de imágenes directo por láser UV y visible, como material fotorresistente utilizado para formar capas dieléctricas en una capa de reconstrucción secuencial de una placa de circuito impreso;; en particular un proceso para la preparación de pinturas pigmentadas y no pigmentadas y barnices, recubrimientos en polvo, tintas de impresión, por ejemplo tintas de serigrafía, tintas para impresión offset, flexográfica de inyección de tinta, placas de impresión, adhesivos, selladores, componentes de relleno, composiciones dentales, espumas, compuestos de moldeo, composiciones de material compuesto, recubrimientos para cable de fibra de vidrio, plantillas de serigrafía, para producir objetos tridimensionales por medio de estereolitografía, y como material de grabación de imagen, composiciones fotorresistentes, materiales decolorantes, materiales decolorantes para materiales de grabación de imagen, para materiales de grabación de imagen que utilizan microcápsulas.

Se prefiere un proceso como se describió anteriormente para la producción de recubrimientos de superficie pigmentados y no pigmentados, recubrimientos de sobreimpresión, recubrimientos en polvo, tintas de impresión, tintas de inyección, capas de gel, materiales compuestos o recubrimientos de fibra de vidrio.

La invención también se refiere a un sustrato recubierto que se recubre sobre por lo menos una superficie con una composición como se describió anteriormente.

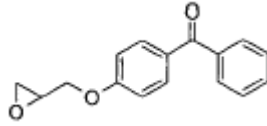
En particular es de interés el uso de una composición como se describió anteriormente como un recubrimiento de superficie para materiales de empaque de alimentos, así como también un proceso como se describió anteriormente para la producción de un recubrimiento de superficie para materiales de empaque de alimentos que emplean una composición como se describió anteriormente.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención en más detalle. Las partes y porcentajes son, como en el resto de la descripción y en las reivindicaciones, en peso, a menos que se indique lo contrario. En los que los radicales alquilo que tienen más de tres átomos de carbono se mencionan en los ejemplos sin ninguna mención de isómeros específicos, se destinan los n-isómeros en cada caso.

Ejemplos de Preparación

Para preparar los siguientes los siguientes ejemplos se emplean materiales de partida como sigue:

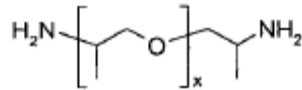
Se prepara el componente de oxirano (4-oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona



- 5 a partir de (4-hidroxi-fenil)-fenil-metanona y 2-clorometil-oxirano como se enseña en por ejemplo T. Nishikubo et al., *Macromolecules* 1998, 31, 2789-2796.

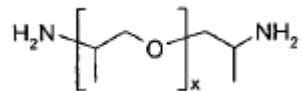
Las aminas de poliéter que se enumeran adelante, se compran de HUNTSMAN (si no se indica lo contrario):

Jeffamine D-230



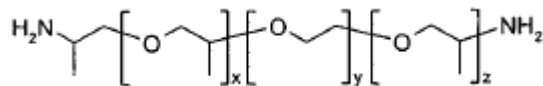
- 10 (x~2.5; MW ca. 230)

Jeffamine D-400



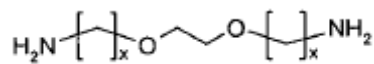
- (x~6.1; MW ca. 430)

Jeffamine ED-600



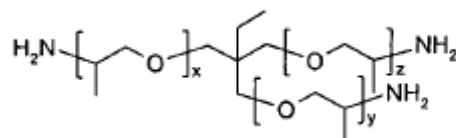
- 15 (y~9.0, [x+z]~3.6; MW ca. 600)

Jeffamine EDR-148



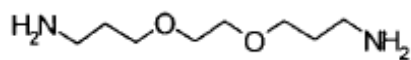
- (x=2.0; MW 148)

- 20 Jeffamine T-403

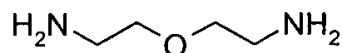


- ([x+y+z]~5-6; MW ca. 440)

Jeffamine EDR-176, éter de etilenglicol bis(3-aminopropilo)

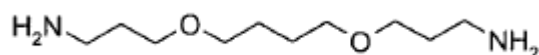


Jeffamine EDR-104,1,5-diamino-3-oxapentano

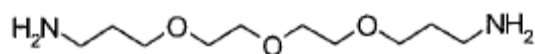


5 Adicionalmente las siguientes aminas se hacen reaccionar con (4-oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona (no se optimizan los métodos):

4,9-Dioxadodecano-1,12-diamina (7300-34-7)



4,7,10-Trioxatridecano-1,13-diamina (4246-51-9):

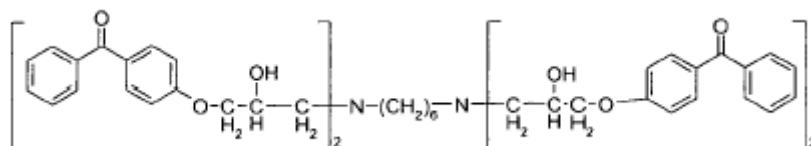


10 Polietilenoimina MN 423 (Aldrich 468533; 29320-38-5); peso equivalente de amina hidrógeno AHEW (g de amina/mol de epóxido) = 34.

Polietilenoimina MW ca. 800 (Lupasol FG, proporcionado por BASF SE; 9002-98-6); AHEW = 35.6; amina primaria/amina secundaria/amina terciaria = 1/0.9/0.5. Politetrahidrofurano amina MW ca. 400 (PoliTHFAmina 350, proporcionada por BASF SE; 960525-56-8); AHEW = 88; amina primaria/amina secundaria/amina terciaria = 1/0.217/0.012.

15

Ejemplo 1:



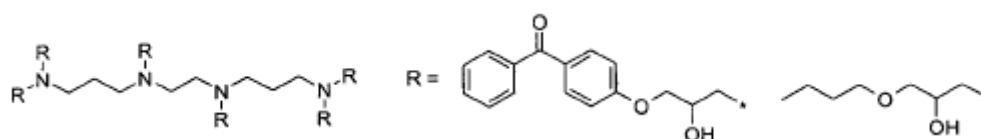
Adición de apertura de anillo de 4-(oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona (4 eq) a hexano-1, 6-diamina.

20 Una mezcla de (4-oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona (2.54 g, 0.01 mol) y hexano-1,6-diamina (16.8 meq N/g; 0.3 g, 5.0 mmol N) en n-propanol (15 ml) se agita a 60°C hasta que se completa la conversión del epóxido (20 horas), el progreso de la reacción se monitoriza por GLC. El solvente luego se destila utilizando un evaporador rotatorio para producir una resina ligeramente amarilla (2.6 g).

LC/MS (pos. APCI), m/z (% de área): encontrado 1133.6 (≥80); calculado 1132 (C₇₀H₇₂N₂O₁₂; compuesto del título).

25 MS (pos. APCI), m/z: encontrado 1133.6, 879.6, 624.4; calculado 878 (C₅₄H₅₈N₂O₉; compuesto derivado de tres veces de adición con apertura de anillo), 624 (C₃₈H₄₄N₂O₆; compuesto derivado de dos veces de adición con apertura de anillo).

Ejemplo 2:



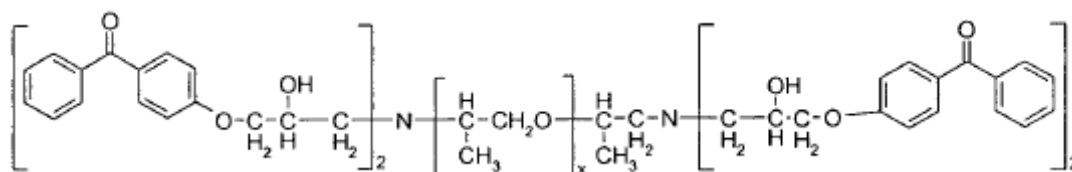
30 Adición de apertura de anillo de 4-(oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona (4 eq) y 2-butoximetil-oxirano (2 eq) a N,N'-bis(3-aminopropil)etilenodiamina.

Una mezcla de (4-oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona (2.54 g, 0.01 mol) y N,N'-bis(3-aminopropil)etilenodiamina (22.2 meq N/g; 0.45 g, 10.0 mmol N) en n-propanol (15 ml) se agita a 60°C hasta que se completa la conversión del epóxido (20 horas), el progreso de la reacción se monitoriza por GLC. Se agrega 2-Butoximatil-oxirano (95%; 0.68 g, 0.005 mol) y la mezcla de reacción se agita a 60°C durante otras 8 horas. El solvente luego se destila utilizando un evaporador rotatorio para producir una resina ligeramente amarilla (3.8 g).

MS (pos. APCI), m/z (% intensidad relativa): encontrado 1079.9 (40), 1203.8 (100), 1327.5 (80), 1451.6 (30); calculado 1078 (C₅₉H₁₀₆N₄O₁₃; compuesto derivado de una vez de adición de apertura de anillo de 4-(oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona y cinco veces de adición de apertura de anillo de 2-butoximatil-oxirano), 1202 (C₆₈H₁₀₆N₄O₁₄; compuesto derivado de dos veces de adición de apertura de anillo de 4-(oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona y cuarta adición de apertura de anillo de 2-butoximatil-oxirano), 1326 (C₇₇H₁₀₆N₄O₁₅; compuesto derivado de tres veces de adición de apertura de anillo de 4-(oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona y tres veces de adición de apertura de anillo de 2-butoximatil-oxirano), 1450 (C₈₆H₁₀₆N₄O₁₆; compuesto derivado de cuarta adición de apertura de anillo de 4-(oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona y dos veces de adición de apertura de anillo de 2-butoximatil-oxirano).

GPC (poliestireno calibrado; detector de RI, THF), M_n/M_w/PDI (% de área): 1164/1326/1.14 (96.3).

15 Ejemplo 3:



x-2.5

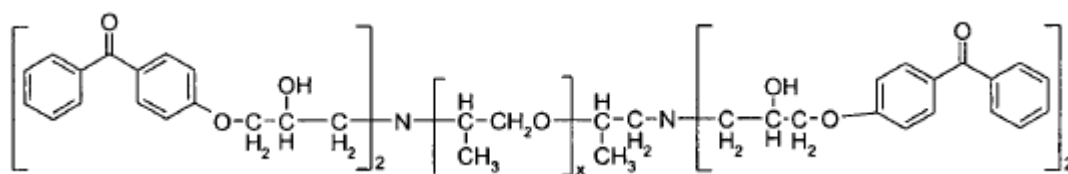
Adición de apertura de anillo de 4-(oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona (4 eq) a Jeffamine D-230.

Una mezcla de (4-oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona (2.54 g, 0.01 mol) y Jeffamine D-230 (8.25 meq N/g; 0.6 g, 4.95 mmol N) en n-propanol (15 ml) se agita a 60°C hasta que se completa la conversión del epóxido (20 horas), el progreso de la reacción se monitoriza por GLC. El solvente luego se destila utilizando un evaporador rotatorio para producir una resina ligeramente amarilla (3.15 g).

LC/MS (pos. APCI), m/z (% de área): encontrado 1207.6, 1265.6, 1323.6 (las tres juntas ≥80); calculado 1206 (C₇₃H₇₈N₂O₁₄; x = 2), 1264 (C₇₆H₈₄N₂O₁₅; x = 3), 1322 (C₇₉H₉₀N₂O₁₆; x = 4).

25 GPC (poliestireno calibrado; detector de RI, THF), M_n/M_w/PDI (% de área): 1068/1164/1.09 (90.6).

Ejemplo 4 no de acuerdo con la invención:



x-6.1

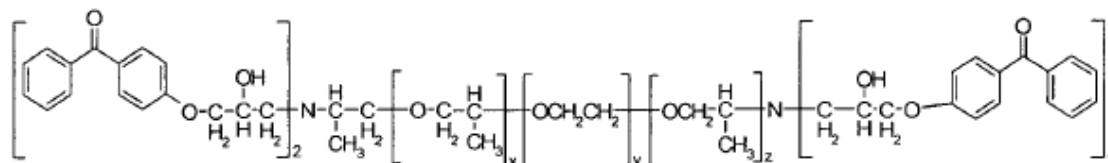
Adición de apertura de anillo de 4-(oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona (4 eq) a Jeffamine D-400.

30 Una mezcla de (4-oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona (2.54 g, 0.01 mol) y Jeffamine D-400 (4.37 meq N/g; 1.14 g, 4.98 mmol N) en n-propanol (15 ml) se agita a 60°C hasta que se completa la conversión del epóxido (20 horas), el progreso de la reacción se monitoriza por GLC. El solvente luego se destila utilizando un evaporador rotatorio para producir una resina ligeramente amarilla (3.65 g).

35 LC/MS (pos. APCI), m/z (% de área): encontrado 1207.6, 1265.6, 1323.7, 1381.7, 1439.7, 1497.8, 1555.8, 1613.8 (todas las tres juntas ≥91); calculado 1206 (C₇₃H₇₈N₂O₁₄; x = 2), 1264 (C₇₆H₈₄N₂O₁₅; x = 3), 1322 (C₇₉H₉₀N₂O₁₆; x = 4), 1380 (C₈₂H₉₆N₂O₁₇; x = 5), 1438 (C₈₅H₁₀₂N₂O₁₈; x = 6), 1496 (C₈₈H₁₀₈N₂O₁₉; x = 7), 1554 (C₉₁H₁₁₄N₂O₂₀; x = 8), 1612 (C₉₄H₁₂₀N₂O₂₁; x = 9).

GPC (poliestireno calibrado; detector de RI, THF), $M_n/M_w/PDI$ (% de área): 1383/1522/1.10 (89.4).

Ejemplo 5 no de acuerdo con la invención:



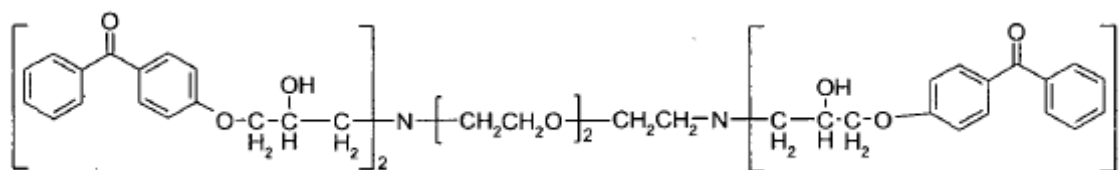
$$[x+z] \sim 3.6, y \sim 9$$

Adición de apertura de anillo de 4-(oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona (4 eq) a Jeffamine ED-600.

- 5 Una mezcla de 4-(oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona (2.54 g, 0.01 mol) y Jeffamine ED-600 (3.43 meq N/g; 1.46 g, 5.0 mmol N) en n-propanol (15 ml) se agita a 60°C hasta que se completa la conversión del epóxido (20 horas), el progreso de la reacción se monitoriza por GLC. El solvente luego se destila utilizando un evaporador rotatorio para producir una resina ligeramente amarilla (3.85 g).

GPC (poliestireno calibrado; detector de RI, THF), $M_n/M_w/PDI$ (% de área): 1491/1668/1.12 (91.3).

10 **Ejemplo 6:**



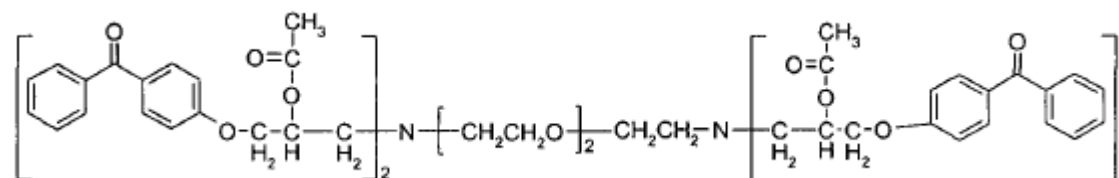
Adición de apertura de anillo de 4-(oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona (4 eq) a Jeffamine EDR-148.

- 15 Una mezcla de 4-(oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona (2.54 g, 0.01 mol) y Jeffamine EDR-148 (13.03 meq N/g; 0.38 g, 4.95 mmol N) en n-propanol/1,4-dioxano (15 ml/7 ml) se agita a 70°C hasta que se completa la conversión del epóxido (20 horas), el progreso de la reacción se monitoriza por GLC. El solvente luego se destila utilizando un evaporador rotatorio para producir una resina ligeramente amarilla (3.1 g).

LC/MS (pos. APCI), m/z (% de área): encontrado 1165.6 (≥ 95); calculado 1164 ($C_{70}H_{72}N_2O_{14}$; compuesto del título).

- 20 MS (pos. APCI), m/z: encontrado 1165.6, 911.4, 658.3; calculado 910 ($C_{54}H_{58}N_2O_{11}$; compuesto derivado de tres veces de adición con apertura de anillo), 656 ($C_{38}H_{44}N_2O_8$; compuesto derivado de dos veces de adición con apertura de anillo).

Ejemplo 7:

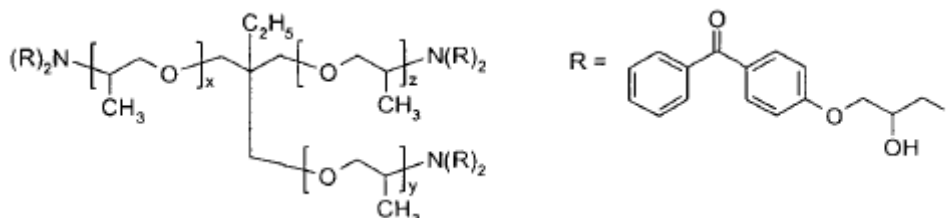


O-Acetilación del compuesto de ejemplo 6.

- 25 El compuesto de ejemplo 6, se preparó nuevamente en la misma forma como se describió anteriormente, se disuelve en cloroformo (15 ml). Se agrega anhídrido acético (1.27 g, 12.4 mmol) y la mezcla se agita a 70°C durante 20 horas, el progreso de la reacción se monitoriza por GLC. La solución resultante se enfría y se lava en forma secuencial con soda cáustica (acuosa, 1 molar) y solución salina. El solvente luego se destila utilizando un evaporador rotatorio para producir una resina ligeramente amarilla (3.4 g).

LC/MS (pos. APCI), m/z (% de área): encontrado 1333.8 (57), 1291.8 (28); calculado 1332 ($C_{78}H_{80}N_2O_{18}$; compuesto del título), 1290 ($C_{76}H_{78}N_2O_{17}$; compuesto derivado de tres veces de O-acetilación).

Ejemplo 8:

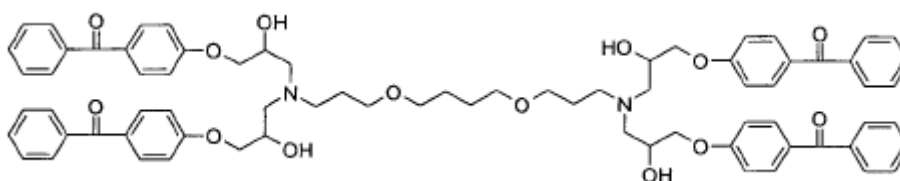


- 5 Adición de apertura de anillo de 4-(oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona (6 eq) a Jeffamine T-403.

Una mezcla de 4-(oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona (3.81 g, 0.015 mol) y Jeffamine T-403 (6.0 meq N/g; 1.25 g, 7.5 mmol N) en n-propanol (20 ml) se agita a 70°C hasta que se completa la conversión del epóxido (20 horas), el progreso de la reacción se monitoriza por GLC. El solvente luego se destila utilizando un evaporador rotatorio para producir una resina ligeramente amarilla (4.0 g).

- 10 GPC (poliestireno calibrado; detector de RI, THF), $M_n/M_w/PDI$ (% de área): 1546/1799/1.16 (91.4).

Ejemplo 9:



Adición de apertura de anillo de 4-(oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona (4 eq) a 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina.

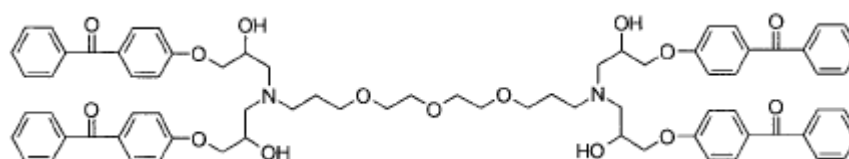
- 15 4,9-Dioxadodecano-1,12-diamina (7300-34-7; 97%; 1.72 g, 8.17 mmol) se disuelve en una mezcla de 1-propanol (50 ml) y 1,4-dioxano (23 ml). La solución resultante se agita y se lleva a 40°C. Se agrega 4-Oxiranilmetoxi-fenil-metanona (8.58 g, 33.74 mmol) y la mezcla de reacción se agita durante la noche a 72°C. Los volátiles luego se eliminan en un evaporador rotatorio y el residuo se seca sobre una bomba de aceite para producir el compuesto del título (10.7 g).

- 20 LC/MS (pos. APCI), m/z (% de área): encontrado 1221.6 (86.1), 255.1 (4.3); calculado 1220 ($C_{74}H_{80}N_2O_{14}$; compuesto del título), 254 ($C_{16}H_{14}O_3$; 4-(oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona).

El producto (10.7 g) se mezcla con Sartomer® SR344 [polietilenglicol (PEG400) diacrilato - CAS 26570-48-9] (2.5 g) y Irgastab® UV22 (0.1 g) [4-bencilideno-2,6-di-tert-butil-ciclohexa-2,5-dienona] utilizando diclorometano (20 g) como solvente auxiliar para producir, después de la eliminación del solvente, una muestra de viscosidad reducida (13.4 g) que se somete a prueba (es decir determinación de la velocidad de curado).

- 25 La concentración de fotoiniciador según se determina en peso es equivalente a 53.4% p/p (4-metoxi-fenil)-fenil-metanona.

Ejemplo 10:



Adición de apertura de anillo de 4-(oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona (4 eq) a 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina.

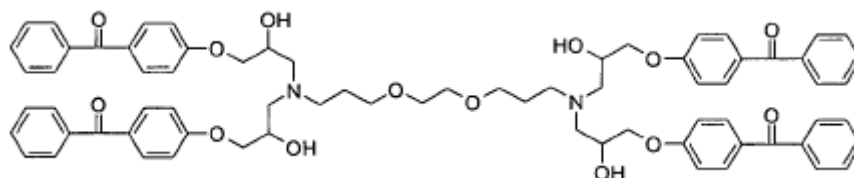
5 4,7,10-Trioxatridecano-1,13-diamina (4246-51-9; 98%; 1.82 g, 8.10 mmol) se disuelve en una mezcla de 1-propanol (50 ml) y 1,4-dioxano (23 ml). La solución resultante se agita y se lleva a 40°C. Se agrega (4-Oxiranilmetoxi-fenil)-fenilmetanona (8.40 g, 33.03 mmol) y la mezcla de reacción se agita durante la noche a 72°C. Los volátiles luego se eliminan en un evaporador rotatorio y el residuo se seca sobre una bomba de aceite para producir el compuesto del título (10.7 g).

LC/MS (pos. APCI), m/z (% de área): encontrado 1237.5 (85.4), 255.0 (6.7); calculado 1236 (C₇₄H₈₀N₂O₁₅; compuesto del título), 254 (C₁₆H₁₄O₃; (4-oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona).

10 El producto (10.7 g) se mezcla con Sartomer SR344 (proporcionado por Sartomer company) (1.79 g) y Irgastab® UV22 (proporcionado por BASF SE) (0.1 g) utilizando diclorometano (20 g) como solvente auxiliar para producir, después de la eliminación del solvente, una muestra de viscosidad reducida (12.5 g) que se somete a prueba (es decir determinación de la velocidad de curado).

La concentración de fotoiniciador según se determina en peso es equivalente a 56.1% p/p (4-metoxi-fenil)-fenilmetanona.

Ejemplo 11:



15 Adición de apertura de anillo de 4-(oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona (4 eq) a éter de etilenglicol bis(3-aminopropilo) (Jeffamine EDR-176).

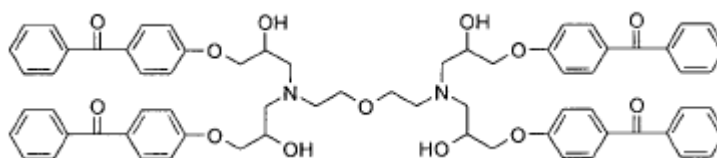
20 El éter de etilenglicol bis(3-aminopropilo) (Jeffamine EDR-176, 2997-01-5; 98%; 1.51g, 8.40 mmol) se disuelve en una mezcla de 1-propanol (50 ml) y 1,4-dioxano (23 ml). La solución resultante se agita y se lleva a 40°C. Se agrega (4- Oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona (8.72 g, 34.29 mmol) y la mezcla de reacción se agita durante la noche a 72°C. Los volátiles luego se eliminan en un evaporador rotatorio y el residuo se seca sobre una bomba de aceite para producir el compuesto del título (10.8 g).

LC/MS (pos. APCI), m/z (% de área): encontrado 1193.5 (90.9), 255.0 (3.1); calculado 1192 (C₇₂H₇₆N₂O₁₄; compuesto del título), 254 (C₁₆H₁₄O₃; (4-oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona).

25 El producto (10.8 g) se mezcla con Sartomer SR344 (2.53 g) e Irgastab® UV22 (0.1 g) utilizando diclorometano (20 g) como solvente auxiliar para producir, después de la eliminación del solvente, una muestra de viscosidad reducida (13.4 g) que se somete a prueba (es decir determinación de la velocidad de curado).

La concentración de fotoiniciador según se determina en peso es equivalente a 54.3% p/p (4-metoxi-fenil)-fenilmetanona.

30 Ejemplo 12:



Adición de apertura de anillo de 4-(oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona (4 eq) a 1,5-diamino-3-oxapentano (Jeffamine EDR-104).

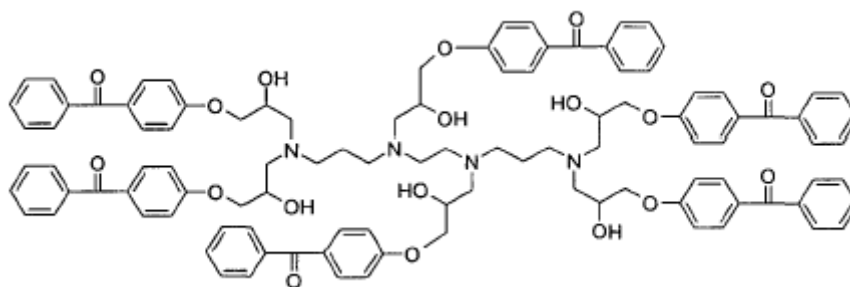
35 1,5-Diamino-3-oxapentano (Jeffamine EDR-104, 2752-17-2; 95%; 0.98 g, 8.94 mmol) se disuelve en una mezcla de 1-propanol (50 ml) y 1,4-dioxano (23 ml). La solución resultante se agita y se lleva a 40°C. Se agrega (4-Oxiranilmetoxifenil)- fenil-metanona (9.57g, 37.63 mmol) y la mezcla de reacción se agita durante la noche a 72°C. Los volátiles luego se eliminan en un evaporador rotatorio y el residuo se seca sobre una bomba de aceite para producir el compuesto del título (11.22 g).

LC/MS (pos. APCI), m/z (% de área): encontrado 1121.4 (87.2), 255.0 (5.4); calculado 1120 (C₆₈H₆₈N₂O₁₃; compuesto del título), 254 (C₁₆H₁₄O₃; (4-oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona).

5 El producto (11.22 g) se mezcla con Sartomer SR344 (2.53 g) e Irgastab® UV22 (0.1 g) utilizando diclorometano (20 g) como solvente auxiliar para producir, después de la eliminación del solvente, una muestra de viscosidad reducida (13.2 g) que se somete a prueba (es decir determinación de la velocidad de curado).

La concentración de fotoiniciador según se determina en peso es equivalente a 60.5% p/p (4-metoxi-fenil)-fenilmetanona.

Ejemplo 13:



10 Adición de apertura de anillo de 4-(oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona (6 eq) a N,N'-bis(3-aminopropil)etilenodiamina (similar al ejemplo 2).

15 N,N'-Bis(3-aminopropil)etilenodiamina (22.2 meq N/g; 1.06 g, 23.53 mmol N) se disuelve en una mezcla de 1-propanol (50 ml) y 1,4-dioxano (23 ml). La solución resultante se agita y se lleva a 40°C. Se agrega (4-Oxiranilmetoxifenil)-fenil-metanona (9.07 g, 35.67 mmol) y la mezcla de reacción se agita durante la noche a 72°C. Los volátiles luego se eliminan en un evaporador rotatorio y el residuo se seca sobre una bomba de aceite para producir el compuesto del título (10.75 g).

MS (pos. ESI), m/z (% de intensidad): encontrado 1700.48 (30); calculado 1698 (C₁₀₄H₁₀₆N₄O₁₈; compuesto del título).

20 El producto (10.75 g) se mezcla con Sartomer SR344 (2.53 g) e Irgastab® UV22 (0.1 g) utilizando diclorometano (20 g) como solvente auxiliar para producir, después de la eliminación del solvente, una muestra de viscosidad reducida (13.2 g) que se somete a prueba (es decir determinación de la velocidad de curado).

La concentración de fotoiniciador según se determina en peso es equivalente a 57.3% p/p (4-metoxi-fenil)-fenilmetanona.

Ejemplo 14: no de acuerdo con la invención

25 Adición de apertura de anillo de 4-(oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona [(60% mol con base en peso equivalente de amina hidrógeno (AHEW)) y 1,2-epoxibutano (40% mol con base en AHEW) a polietilenoimina MN 423 (Aldrich 468533; 29320-38-5). La polietilenoimina MN 423 (Aldrich 468533, 29320-38-5; peso equivalente de amina hidrógeno AHEW (g de amina/mol de epóxido) = 34; 1.58 g, equivalente a 46.47 mmol epóxido) se disuelve en una mezcla de 1-propanol (50 ml) y 1,4-dioxano (23 ml). La solución resultante se agita y se lleva a 40°C. Se agrega (4-Oxiranilmetoxi-fenil)-fenilmetanona (99%; 7.15g, 27.84 mmol; 60% mol con base en AHEW) y la mezcla de reacción se agita a 60°C durante 24 horas. Se agrega 1,2-Epoxibutano (1.34 g, 18.58 mmol; 40% mol con base en AHEW) y la mezcla de reacción se agita otras 24 horas a 60°C. Luego se agrega 1,2-Epoxibutano adicional (1.34 g, 18.58 mmol; 40% mol con base en AHEW) y la mezcla de reacción se agita otras 42 horas a 60°C. Los volátiles luego se eliminan en un evaporador rotatorio y el residuo se seca sobre una bomba de aceite para producir el compuesto del título (10.63 g).

M_w (calculado): ca. 2'680; GPC (poliestireno calibrado; detector de RI, THF), M_n/M_w/PDI (% de área): 1'003/1'366/1.36 (94.6); % de p/p residual (4-oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona: <0.5 (mediante LC); temperatura de transición líquida (T_g): 37.2°C.

40 El producto (10.63 g) se mezcla con Sartomer SR344 (2.53 g) e Irgastab® UV22 (0.1 g) utilizando tetrahidrofurano (20 g) como solvente auxiliar para producir, después de la eliminación del solvente, una muestra de viscosidad reducida (12.4 g) que se somete a prueba (es decir determinación de la velocidad de curado).

La concentración de fotoiniciador según se determina en peso es equivalente a 47.7% p/p (4-metoxi-fenil)-fenilmetanona.

Ejemplo 15: no de acuerdo con la invención

5 Adición de apertura de anillo de 4-(oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona (60% mol con base en AHEW) y 1,2-epoxibutano (40% mol con base en AHEW) a polietilenoimina MW ca. 800 (Lupasol FG, BASF; 9002-98-6).

10 La polietilenoimina MW ca. 800 (Lupasol FG, BASF, 9002-98-6; AHEW = 35.6; amina primaria/amina secundaria/amina terciaria = 1/0.9/0.5; 1.64 g, equivalente a 46.07 mmol epóxido) se disuelve en una mezcla de 1-propanol (50 ml) y 1,4-dioxano (23 ml). La solución resultante se agita y se lleva a 40°C. Se agrega (4-Oxiranilmetoxi-fenil)-fenilmetanona (99%; 7.10 g, 27.64 mmol; 60% mol con base en AHEW) y la mezcla de reacción se agita a 60°C durante 24 horas. Se agrega 1,2-Epoxibutano (1.33 g, 18.44 mmol; 40% mol con base en AHEW) y la mezcla de reacción se agita otras 24 horas a 60°C. Luego se agrega 1,2-Epoxibutano adicional (1.33 g, 18.44 mmol; 40% mol con base en AHEW) y la mezcla de reacción se agita otras 42 horas a 60°C. Los volátiles luego se eliminan en un evaporador rotatorio y el residuo se seca sobre una bomba de aceite para producir el compuesto del título (10.33 g).

15 M_w (calculado): ca. 4'877; GPC (poliestireno calibrado; detector de RI, THF), $M_n/M_w/PDI$ (% de área): 1'286/2'068/1.61 (93.8); % de p/p de (4-oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona residual: <0.5 (mediante LC); temperatura de transición líquida (T_g): 40.3°C.

20 El producto (10.33 g) se mezcla con Sartomer SR344 (2.53 g) e Irgastab® UV22 (0.1 g) utilizando tetrahidrofurano (20 g) como solvente auxiliar para producir, después de la eliminación del solvente, una muestra de viscosidad reducida (12.4 g) que se somete a prueba (es decir determinación de la velocidad de curado).

La concentración de fotoiniciador según se determina en peso es equivalente a 47.3% p/p de (4-metoxi-fenil)-fenilmetanona.

Ejemplo 16: no de acuerdo con la invención

25 Adición de apertura de anillo de 4-(oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona (90% mol con base en AHEW) y 1,2-epoxibutano (10% mol con base en AHEW) a politetrahidrofurano amina MW ca. 400 (PoliTHFAmina 350, BASF; 960525-56-8).

30 La politetrahidrofurano amina MW ca. 400 (PoliTHFAmina 350, BASF, 960525-56-8; AHEW = 88; amina primaria/amina secundaria/amina terciaria = 1/0.217/0.012; 2.72 g, equivalente a 30.91 mmol epóxido) se disuelve en una mezcla de 1-propanol (50 ml) y 1,4-dioxano (23 ml). La solución resultante se agita y se lleva a 40°C. Se agrega (4-Oxiranilmetoxifenil)-fenil-metanona (99%; 7.13 g, 27.76 mmol; 90% mol con base en AHEW) y la mezcla de reacción se agita a 60°C durante 24 horas. Se agrega 1,2-Epoxibutano (0.44 g, 6.1 mmol; 20% mol con base en AHEW) y la mezcla de reacción se agita otras 48 horas a 60°C. Los volátiles luego se eliminan en un evaporador rotatorio y el residuo se seca sobre una bomba de aceite para producir el compuesto del título (10.84 g).

35 M_w (calculado): ca. 1'473; GPC (poliestireno calibrado; detector de RI, THF), $M_n/M_w/PDI$ (% de área): 1'322/1'755/1.33 (96.5); % de p/p de (4-oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona residual: <0.5 (mediante LC).

La concentración de fotoiniciador según se determina en peso es equivalente a 54.3% p/p (4-metoxi-fenil)-fenilmetanona.

Ejemplo 17: no de acuerdo con la invención

40 Adición de apertura de anillo de 4-(oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona (90% mol con base en AHEW) y 1,2-epoxibutano (10% mol con base en AHEW) a politetrahidrofurano amina MW ca. 400 (PoliTHFAmina 350, BASF; 960525-56-8).

45 La politetrahidrofurano amina MW ca. 400 (PoliTHFAmina 350, BASF, 960525-56-8; AHEW = 88; amina primaria/amina secundaria/amina terciaria = 1/0.217/0.012; 2.72 g, equivalente a 30.91 mmol epóxido) se disuelve en una mezcla de 1-propanol (50 ml) y 1,4-dioxano (23 ml). La solución resultante se agita y se lleva a 40°C. Se agrega (4-Oxiranilmetoxifenil)-fenil-metanona (99%; 7.13 g, 27.76 mmol; 90% mol con base en AHEW) y la mezcla de reacción se agita a 60°C durante 24 horas. Se agrega 1,2-Epoxibutano (0.22 g, 3.05 mmol; 10% mol con base en AHEW) y la mezcla de reacción se agita otras 48 horas a 60°C. Los volátiles luego se eliminan en un evaporador rotatorio y el residuo se seca sobre una bomba de aceite para producir una resina amarillenta (10.7 g). La resina se vuelve a disolver en una mezcla de 1-propanol (50 ml) y 1,4-dioxano (23 ml). Se agrega 1,2-Epoxibutano (0.22 g, 3.05 mmol; 10% mol con base en AHEW) y la mezcla de reacción se agita otras 48 horas a 60°C. Los volátiles luego

se eliminan en un evaporador rotatorio y el residuo se seca sobre una bomba de aceite para producir el compuesto del título (10.69 g).

M_w (calculado): ca. 1'473; GPC (poliestireno calibrado; detector de RI, THF), M_n/M_w/PDI (% de área): 1'313/1'754/1.34 (94.3); % de p/p de (4-oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona residual: <0.5 (mediante LC).

- 5 El producto (10.69 g) se mezcla con Sartomer SR344 (0.53 g) e Irgastab® UV22 (0.03 g) utilizando tetrahidrofurano (20 g) como solvente auxiliar para producir, después de la eliminación del solvente, una muestra de viscosidad reducida (10.4 g) que se somete a prueba (es decir determinación de la velocidad de curado).

La concentración de fotoiniciador según se determina en peso es equivalente a 56.7% p/p (4-metoxi-fenil)-fenilmetanona.

10 **Ejemplo 18: no de acuerdo con la invención**

Adición de apertura de anillo de 4-(oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona (100% mol con base en AHEW) a politetrahidrofurano amina MW ca. 400 (PoliTHFAmina 350, BASF; 960525-56-8).

- 15 La politetrahidrofurano amina MW ca. 400 (PoliTHFAmina 350, BASF, 960525-56-8; AHEW = 88; amina primaria/amina secundaria/amina terciaria = 1/0.217/0.012; 2.57g, equivalente a 29.2 mmol epóxido) se disuelve en una mezcla de 1-propanol (50 ml) y 1,4-dioxano (23 ml). La solución resultante se agita y se lleva a 40°C. Se agrega (4-Oxiranilmetoxifenil)- fenil-metanona (99%; 7.50 g, 29.2 mmol; 100% mol con base en AHEW) y la mezcla de reacción se agita a 60°C durante 42 horas. Se agrega (4-oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona adicional (0.23 g, 0.90 mmol; 3% mol con base en AHEW) y la mezcla de reacción se agita otras 48 horas a 60°C. Los volátiles luego se eliminan en un evaporador rotatorio y el residuo se seca sobre una bomba de aceite para producir el compuesto del título (10.7 g).

M_w (calculado): 1'556; GPC (poliestireno calibrado; detector de RI, THF), M_n/M_w/PDI (% de área): 1'453/1'838/1.27 (93.9); % de p/p de (4-oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona residual: 1.2 (mediante LC).

- 25 El producto (10.7 g) se mezcla con Sartomer SR344 (1.12 g) e Irgastab® UV22 (0.06 g) utilizando tetrahidrofurano (20 g) como solvente auxiliar para producir, después de la eliminación del solvente, una muestra de viscosidad reducida (11.6 g) que se somete a prueba (es decir determinación de la velocidad de curado).

La concentración de fotoiniciador según se determina en peso es equivalente a 55.1% p/p (4-metoxi-fenil)-fenilmetanona.

Ejemplos de aplicación

La formulación de tinta 1 se prepara al mezclar los siguientes componentes:

- 15.0% en peso de un acrilato de poliéster hexafuncional (EBECRYL 450, proporcionado por Cytec)
- 20.0% en peso de un acrilato de poliéster tetrafuncional(EBECRYL 812, proporcionado por Cytec)
- 15.0% en peso de un acrilato de poliéster modificado con amina (EBECRYL 83, proporcionado por Cytec)
- 33.3% en peso De un acrilato monofuncional (EBECRYL 160, proporcionado por Cytec)
- 0.7% en peso de un aditivo de silicona (DC 57), proporcionado por DOW Corning;
- 16.0% en peso de Blue Pigment (IRGALITE Blue GLO, proporcionado por BASF SE)

30 Prueba de formulaciones A-H

Se preparan las formulaciones A-H al mezclar 95% de formulación 1 con 1% de (Irgacure® 369, = 2-bencil-2-(dimetilamino)-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona proporcionada por BASF SE) y 4% del compuesto que se va a probar. Las formulaciones y compuestos de prueba correspondientes se dan en la siguiente tabla 1:

Tabla 1

Formulación	comprende compuesto de ejemplo
A	2
B	1
C	5 ⁾
D	4 ⁾
E	3
F	6
G	7
H	8
*) no de acuerdo con la invención	

5 Las formulaciones se aplican utilizando una máquina Prüfbau sobre una lámina blanca de PEC (carbonato de polietileno) tratada en corona (transferida 1.6 g/m²). Las muestras se exponen a una lámpara de mercurio de presión media (200 W/cm) utilizando un reflector de aluminio bajo aire a diferentes velocidades de la correa: la eficiencia de polimerización se evalúa mediante la prueba de transferencia inmediatamente después de la irradiación. En este, el lado impreso se cubre por un sustrato de papel blanco (Lumiart brillante, couché estándar, 135 gm²) y se somete a una presión de 200 N aplicada por un cilindro de aluminio (velocidad de transferencia de 1 m/min). La transferencia visible de la tinta desde la superficie expuesta al papel caracteriza un pobre curado de la superficie de la tinta.

10 La reactividad se mide mediante la velocidad de curado definida como la velocidad máxima de la correa requerida para lograr el curado apropiado (sin transferencia de tinta) a una intensidad de luz constante.

Los resultados se recopilan en la siguiente tabla 2.

Tabla 2

Formulación	Velocidad de curado (m/min)
A	65
B	75
C	65 ⁾
D	60 ⁾
E	70
F	80
G	60
H	65
*) no de acuerdo con la invención	

ES 2 660 198 T3

Prueba de formulaciones J-S

Las formulaciones J-S se preparan al mezclar 94% de la formulación 1 con 1% de (Irgacure® 369, proporcionado por BASF SE) y 5% del compuesto fotoiniciador que se va a analizar.

5 Las formulaciones se aplican sobre una lámina blanca PEC tratada en corona utilizando una máquina Prüfbau (transferencia de 1.4-1.6 g/m²) a 25°C con una presión de 500 N. El sustrato se imprime con una velocidad de transportador de 1 m/min.

El sustrato impreso se expone a una lámpara de mercurio de presión media (200 W/cm) utilizando un reflector de espejo frío bajo aire a velocidades de correa apropiadas para cada muestra.

10 La eficiencia de la polimerización se evalúa utilizando la prueba de transferencia inmediatamente después de irradiación. En este, el lado impreso se cubre por un sustrato de papel blanco (Lumiart brillante, couché estándar, 135 g/m²) y se somete a una presión de 200 N aplicada por un cilindro de aluminio (velocidad de transferencia de 1 m/min). Se logra una condición óptima de curado superficial cuando la superficie del papel blanco en contacto con la muestra impresa no presenta trazas de tinta transferida. La reactividad se mide mediante la velocidad de curado definida como la velocidad máxima de la correa requerida para lograr un curado adecuado (= sin transferencia de tinta) a una intensidad de luz constante.

15

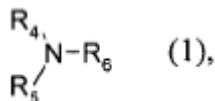
Las formulaciones y resultados de pruebas correspondientes se dan en la siguiente tabla 3:

Tabla 3

Formulación	Compuesto de ejemplo	Velocidad de curado (m/min)
J	9	50
K	10	50
L	11	50
M	12	45
N	13	50
O	14 ^{*)}	45
P	15 ^{*)}	45
Q	16 ^{*)}	55
R	17 ^{*)}	55
S	18 ^{*)}	55
*) no de acuerdo con la invención		

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto fotoiniciador que comprende una fracción fotoactiva Q y una funcionalidad amina representada por la fórmula (1)



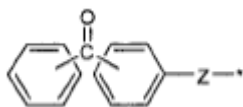
5 en la que

R₄ y R₅ son una fracción fotoactiva Q;

R₆ es alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado que opcionalmente se sustituye por uno o más uno o más Y₂ idénticos o diferentes; o es alquilo C₂-C₂₀ lineal o ramificado que se interrumpe por uno o más Y₁ idénticos o diferentes y que el alquilo C₂-C₂₀ interrumpido opcionalmente se sustituye por uno o más Y₂ idénticos o diferentes;

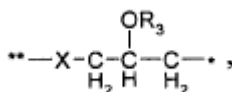
10 o es un grupo E-R₉ o E₁-R₁₃;

Q es una fracción fotoactiva



en la que el asterisco (*) denota el enlace al átomo de N;

Z es un grupo



15

en el que el doble asterisco (**) denota el enlace al anillo fenilo y el asterisco (*) denota el enlace al átomo de nitrógeno;

X es O;

R₃ es hidrógeno o (CO)CH₃;

20 Y₁ es O o NR₁₆;

Y₂ es N(R₁₀)(R₁₁);

R₉ es hidrógeno;

R₁₀ y R₁₁ independientemente uno del otro son una fracción fotoactiva Q, hidrógeno,

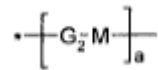
25 o R₁₀ y R₁₁ son alquilo C₂-C₁₈ lineal o ramificado que se interrumpe por uno o más O y que el alquilo C₂-C₁₈ interrumpido opcionalmente se sustituye por OR₁₂;

R₁₂ es hidrógeno;

R₁₃ es N(R₁₀)(R₁₁);

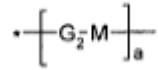
R₁₆ es una fracción fotoactiva Q, hidrógeno, o alquilo C₂-C₁₈ lineal o ramificado que se interrumpe por uno o más O y que el alquilo C₂-C₁₈ interrumpido opcionalmente se sustituye por OR₁₂ o NR₁₀R₁₁;

30 E es un grupo



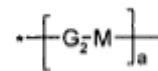
en el que el asterisco (*) denota el enlace al átomo de N;

G₂ en la fracción/fracciones que se producen



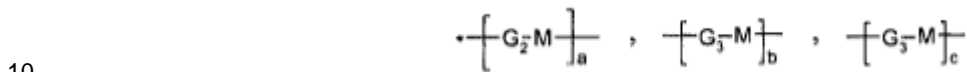
5 son idénticos o diferentes y son alquileo C₂-C₆ lineal o ramificado;

a en la fracción/fracciones que se producen

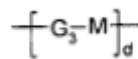


independientemente son un entero 1-50;

M en la fracción/fracciones que se producen

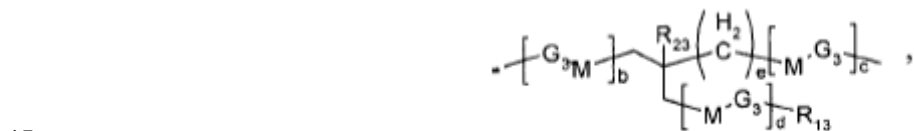


o



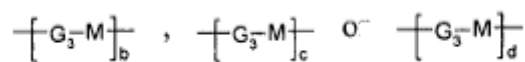
son idénticos o diferentes y son O o N(R₁₆);

E₁ es un grupo



en el que el asterisco (*) denota el enlace al átomo de N; e es 1;

G₃ en la fracción/fracciones que se producen



son idénticos o diferentes y son alquileo C₂-C₆ lineal o ramificado; la suma de b + c + d es un entero 1-12; y

20 R₂₃ es alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado.

2. Una mezcla fotoiniciadora que comprende más de uno de los compuestos fotoiniciadores como se define en la reivindicación 1.

3. Una composición fotopolimerizable que comprende

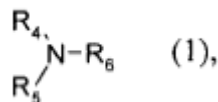
(A) por lo menos un compuesto fotopolimerizable insaturado etilénicamente y

(B) por lo menos un fotoiniciador de acuerdo con la reivindicación 1 o una mezcla fotoiniciadora de acuerdo con la reivindicación 2.

4. Una composición fotopolimerizable de acuerdo con la reivindicación 3, que adicionalmente al componente (B) comprende por lo menos un fotoiniciador adicional (C) y/o otros aditivos habituales (D).

5. Una composición polimerizable de acuerdo con la reivindicación 3, que comprende 0.05 a 15% en peso del compuesto fotoiniciador o mezcla fotoiniciadora con base en la composición total.

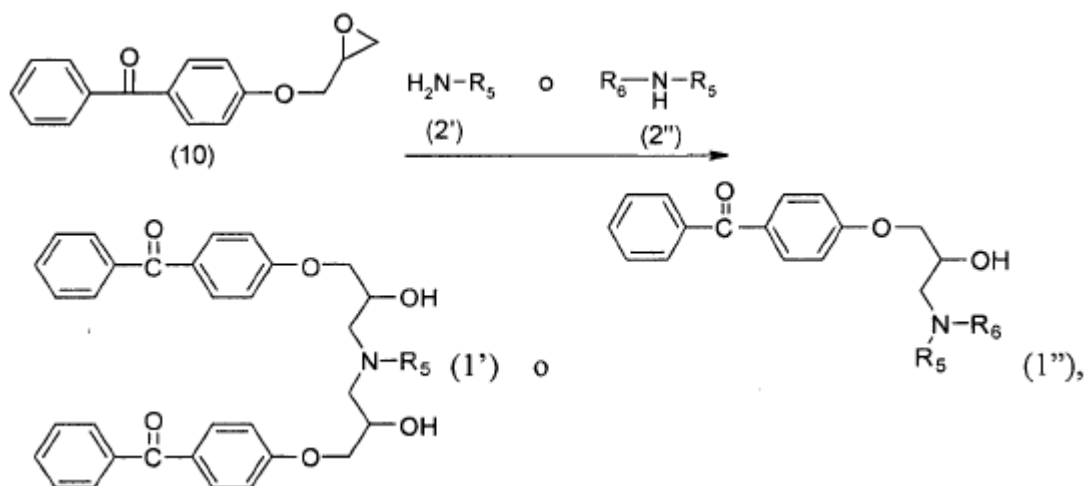
6. Un proceso para la preparación de compuestos de la fórmula (1),



en la que

10 R_4 , R_5 y R_6 son como se define en la reivindicación 1,

mediante adición de apertura de anillo de una (4-oxiranilmetoxi-fenil)-fenil-metanona de la fórmula (10) a di- y oligo aminas de la fórmula (2') o (2'') para proporcionar compuestos de la fórmula (1') o (1'') de acuerdo con



en la que R_5 y R_6 son como se define en la reivindicación 2.

15 7. Un proceso para la fotopolimerización de compuestos monoméricos, oligoméricos o poliméricos que contienen por lo menos un enlace doble etilénicamente insaturado, que comprende agregar a los compuestos mencionados anteriormente por lo menos un fotoiniciador de acuerdo con la reivindicación 1 o una mezcla fotoiniciadora de acuerdo con la reivindicación 2 e irradiar la composición resultante con radiación electromagnética.

20 8. Uso de un fotoiniciador como se define en la reivindicación 1 o una mezcla fotoiniciadora como se define en la reivindicación 2 para la fotopolimerización de compuestos monoméricos, oligoméricos o poliméricos que contienen por lo menos un enlace doble etilénicamente insaturado.

25 9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7 para la preparación de pinturas pigmentadas y no pigmentadas y barnices, recubrimientos en polvo, tintas de impresión, placas de impresión, adhesivos, selladores, componentes de relleno, composiciones dentales, espumas, compuestos de moldeo, composiciones de material compuesto, recubrimientos para cable de fibra de vidrio, plantillas de serigrafía, para producir objetos tridimensionales por medio de estereolitografía, y como material de grabación de imagen, composiciones fotorresistentes, materiales decolorantes, materiales decolorantes para materiales de grabación de imagen, para materiales de grabación de imagen que utilizan microcápsulas.

30 10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que las tintas de impresión son tintas de serigrafía, tintas para impresión offset, flexográfica de inyección de tinta.

- 5 11. Uso de una composición fotopolimerizable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3-5 para producir pinturas pigmentadas y no pigmentadas y barnices, recubrimientos en polvo, tintas de impresión, placas de impresión, adhesivos, selladores, componentes de relleno, composiciones dentales, espumas, compuestos de moldeo, composiciones de material compuesto, recubrimientos para cable de fibra de vidrio, plantillas de serigrafía, para producir objetos tridimensionales por medio de estereolitografía, y como material de grabación de imagen, composiciones fotorresistentes, materiales decolorantes, materiales decolorantes para materiales de grabación de imagen, para materiales de grabación de imagen que utilizan microcápsulas.
12. El uso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que las tintas de impresión son tintas de serigrafía, tintas para impresión offset, flexográfica de inyección de tinta.
- 10 13. Un sustrato recubierto cubierto sobre por lo menos una superficie con una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3-5.