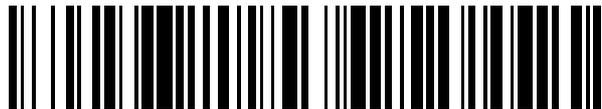


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 754**

51 Int. Cl.:

**C07C 229/12** (2006.01)

**C07C 69/76** (2006.01)

**C09D 133/04** (2006.01)

**C09D 11/10** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2012 PCT/EP2012/076038**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.07.2013 WO13107587**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2012 E 12809257 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 2804849**

54 Título: **Aglutinante fotorreactivo amino**

30 Prioridad:

**20.01.2012 EP 12151914**

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

**21.09.2018**

73 Titular/es:

**ALLNEX BELGIUM S.A. (100.0%)  
Anderlechtstraat 33  
1620 Drogenbos, BE**

72 Inventor/es:

**GEVAERT, PAUL;  
CAPPELLE, STEVEN;  
VAN DEN BERGEN, HUGUES y  
GUPTA, RAM**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 682 754 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

Aglutinante fotorreactivo amino

### Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere al campo de los aglutinantes fotorreactivos para la preparación de tintas, recubrimientos y adhesivos particularmente adecuados para la industria alimentaria.

### Antecedentes de la invención

10 Las tintas curables por UV (flexografía, offset, serigrafía e inyección de tinta) que se utilizan para las aplicaciones de envasado de alimentos deben satisfacer un nivel de migración muy bajo. Parte de la migración se origina en el fotoiniciador, el coiniador (también denominado agente sinérgico) y en productos de fotoescisión. La benzofenona es el fotoiniciador más ampliamente utilizado para los barnices de sobreimpresión curados por luz ultravioleta (UV) ya que presenta un buen curado superficial, bajo amarilleamiento y buena solubilidad y es económico y se encuentra ampliamente disponible. Sin embargo, la benzofenona también es conocida por su olor relativamente fuerte y por su capacidad de migrar y salir de las impresiones introduciéndose en las sustancias alimentarias, incluso a través de envases tales como los embalajes de cartón y plástico (véase la patente nº EP 1 438 282 B1). Ello se ha resuelto en parte mediante la utilización de "fotoiniciadores poliméricos", es decir, fotoiniciadores de peso molecular más elevado. La mayoría de los fotoiniciadores poliméricos adolecen de problemas de solubilidad, reactividad pobre y presentan un gran impacto sobre el flujo de la tinta. Al utilizarlas a concentración más alta para incrementar la reactividad, con frecuencia actúan como plastificante, lo que resulta perjudicial para las propiedades mecánicas de la tinta curada.

20 De esta manera, existe una necesidad de desarrollar aglutinantes fotorreactivos con un nivel nulo o bajo de migración del fotoiniciador y del agente sinérgico, junto con una elevada reactividad a la luz UV y un bajo efecto perjudicial sobre el flujo de la tinta y las propiedades mecánicas de la tinta curada, incluso al utilizarlos a alta concentración.

25 El documento nº EP2130817 describe una molécula en donde se integra el nitrógeno en la cadena en una proporción molar 1:1 de nitrógeno a fotoiniciador de tipo II. De esta manera es menor la flexibilidad para adaptar el contenido de nitrógeno a una estequiometría diferente. Debido a que las aminas también desempeñan un papel en la prevención de la inhibición por oxígeno, puede resultar ventajoso trabajar con una proporción molar de nitrógeno a fotoiniciador de tipo II superior a 1.

30 El documento nº EP2161290 describe una amina aromática mezclada con un fotoiniciador de tipo II acrilado. Los agentes sinérgicos amina no se encuentran unidos covalentemente al compuesto fotoiniciador de tipo II. El % molar de nitrógeno y fotoiniciador es limitado en comparación con una molécula que presenta tanto nitrógeno como fotoiniciador de tipo II unidos covalentemente al mismo esqueleto.

### Compendio de la invención

35 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un aglutinante fotorreactivo y más en particular un aglutinante curable por UV que permite la preparación de composiciones fotorreactivas que muestran un buen curado superficial y profundo, presentando simultáneamente un nivel de migración muy bajo. Dicho objetivo se ha conseguido con compuestos según el primer y segundo aspecto de la presente invención.

En el primer y segundo aspectos de la presente invención, los compuestos pueden presentar una o más de las ventajas siguientes:

- 40
- permiten un buen curado superficial y profundo,
  - pueden presentar un bajo amarilleamiento,
  - pueden presentar una buena solubilidad con otros componentes de una formulación UV (p.ej. con (met)acrilatos),
  - no actúan significativamente como plastificantes,
- 45
- pueden encontrarse libres de halógenos.

En un aspecto adicional de la presente invención, las composiciones (p.ej. las tintas) que comprenden los compuestos del primer o segundo aspecto pueden presentar una o más de las ventajas siguientes:

- pueden utilizarse en el envasado de alimentos debido a sus propiedades de muy baja migración,
- pueden presentar propiedades de flujo muy buenas,

- presentan una reactividad a luz UV muy elevada,
- pueden presentar un bajo amarilleamiento,
- pueden presentar un olor débil o ningún olor,
- pueden presentar buenas propiedades mecánicas una vez curadas (p.ej. una buena resistencia al rayado).

5 Los términos siguientes se proporcionan únicamente para ayudar a la comprensión de la invención:

10 Tal como se utiliza en la presente memoria y a menos que se indique lo contrario, el término "alquilo C<sub>1-n</sub>" se refiere a radicales hidrocarburo monovalentes saturados lineales, ramificados o cíclicos (cicloalquilo) que presentan 1 a n átomos de carbono, tales como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, n-butilo, 1-metiletilo (isopropilo), 2-metilpropilo (isobutilo), 1,1-dimetiletilo (terc-butilo), 2-metilbutilo, n-pentilo, dimetilpropilo, n-hexilo, ciclohexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, n-heptilo y similares.

15 Tal como se utiliza en la presente memoria y a menos que se indique lo contrario, el término "alqueno C<sub>2-n</sub>" designa radicales hidrocarburo monovalentes lineales, ramificados o cíclicos que presentan una o más insaturaciones etilénicas y que presentan entre 2 y n átomos de carbono, tales como, por ejemplo, vinilo, 1-propenilo, 2-propenilo (alilo), 1-butenilo, 2-butenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 3-metil-2-butenilo, 3-hexenilo, 2-hexenilo, 2-heptenilo, 1,3-butadienilo, pentadienilo, hexadienilo, heptadienilo, heptatrienilo y similares, incluyendo todos los isómeros posibles de los mismos.

Tal como se utiliza en la presente memoria y a menos que se indique lo contrario, el término "alquileo C<sub>1-n</sub>" se refiere al radical hidrocarburo divalente correspondiente al alquilo C<sub>1-n</sub> anteriormente definido.

20 Tal como se utiliza en la presente memoria, con respecto a un radical de sustitución y a menos que se indique lo contrario, el término "acrilo" designa cualquier radical hidrocarburo monovalente aromático monocíclico o policíclico que presenta de 6 hasta 30 átomos de carbono, tal como, aunque sin limitarse a ellos, fenilo, naftilo, antraceno, fenantracilo, fluorantenilo, crisenilo, pirenilo, bifenililo, terfenilo, picenilo, indenilo, bifenilo, indaceno, benzociclobutenilo, benzociclooctenilo y similares, incluyendo radicales benzo-cicloalquilo C<sub>4-8</sub> fusionados (siendo estos últimos tal como se ha definido anteriormente), tales como, por ejemplo, indanilo, tetrahidronaftilo, fluorenilo y similares.

25 Tal como se utiliza en la presente memoria y a menos que se indique lo contrario, el término "alcoxi C<sub>1-n</sub>" o "alquiloxi C<sub>1-n</sub>" pretende incluir aquellos grupos alquilo C<sub>1-n</sub> de la longitud designada en configuración lineal o ramificada o cíclica unidos mediante un oxígeno de éter que presenta su enlace de valencia libre del oxígeno del éter. Son ejemplos de grupos alcoxi lineales, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentoxi y hexoxi. Son ejemplos de alcoxi ramificado, isopropoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, isopentoxi e isohexoxi. Son ejemplos de alcoxi cíclico, ciclopropiloxi, ciclobutiloxi, ciclopentiloxi y ciclohexiloxi.

30 Tal como se utiliza en la presente memoria y a menos que se indique lo contrario, la expresión "alcoxi C<sub>1-n</sub>-alquileo C<sub>1-n</sub>" se refiere a un alquileo C<sub>1-n</sub> tal como se define en la presente memoria al que se encuentra unido un alcoxi C<sub>1-n</sub> tal como se define en la presente memoria, p.ej., metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, etoxietilo, entre otros.

35 Tal como se utiliza en la presente memoria y a menos que se indique lo contrario, el término "(met)acrílico" cubre tanto "metacrílico" como "acrílico".

40 Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "residuo" en relación a un compuesto químico se refiere a la estructura química que queda después de reaccionar por lo menos algunos de los grupos reactivos del compuesto químico. Por ejemplo, la expresión "residuo de un compuesto polihidroxilado" se refiere a la estructura química que queda después de que por lo menos algunos de los grupos hidroxilo del compuesto polihidroxilado hayan reaccionado (p.ej. formando ésteres o uretanos).

45 Tal como se utiliza en la presente memoria y a menos que se indique lo contrario, la expresión "fotoiniciador de tipo II" se refiere a un fotoiniciador Norrish de tipo II capaz de generar radicales indirectamente mediante abstracción de hidrógeno a partir de un agente sinérgico o coiniador adecuado. Se proporcionan posteriormente ejemplos de fotoiniciadores Norrish de tipo II típicos. Las aminas terciarias alifáticas, aminas aromáticas y tioles son ejemplos preferentes de coiniadores de este tipo de fotoiniciadores. En el contexto de la presente invención resultan preferentes agentes sinérgicos amina.

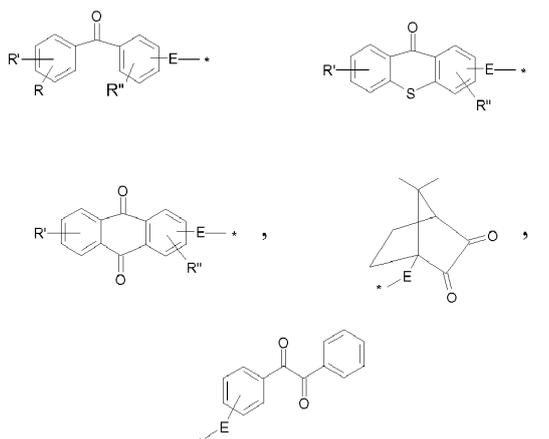
50 La expresión "agente sinérgico amina" pretende designar una amina capaz de actuar como donante de electrones o hidrógenos con un fotoiniciador de tipo II (también denominado fotoiniciador Norrish de tipo II) como las ejemplificadas en la presente invención. Los sistemas de fotoiniciador de tipo II pueden formar un estado excitado tras la irradiación y después extraer un átomo o electrón de una molécula donante (agente sinérgico). A continuación, la molécula donante actúa como especie iniciadora para la polimerización. En la presente invención, el agente sinérgico amina con frecuencia también se denomina "coiniador amina".



- m es de 1 a 100, y
- x es de 1 a 100,

5 con la condición de que, si R<sup>1</sup> (o R<sup>2</sup>) es un átomo de hidrógeno, entonces el átomo de carbono en R<sup>2</sup> (o R<sup>1</sup>) unido directamente al nitrógeno (es decir, en alfa respecto al nitrógeno) debe unirse a por lo menos dos átomos de carbono.

En dicha realización, PI es un derivado de fotoiniciador Norrish de tipo II seleccionado de la lista que consiste en:



- 10 en donde "\*" indica el punto de unión de PI en el compuesto,
- en donde R' se selecciona de la lista que consiste en H y fenilo y en donde fenilo está sustituido opcionalmente con un grupo R",
- en donde R, R" y R''' se selecciona de la lista que consiste en H, alquilo C<sub>1-8</sub>, alcoxi C<sub>1-10</sub> y halógeno, y
- 15 en donde E se selecciona entre un enlace sencillo, un grupo de fórmula general -O-Y- y un grupo de fórmula general -w-O(CO)-J-, en donde Y y J se seleccionan del grupo que consiste en alquileo C<sub>1-3</sub> y alcoxi C<sub>1-3</sub>-alquileo C<sub>1-3</sub> y en donde w se selecciona del grupo que consiste en alquileo C<sub>1-3</sub>.

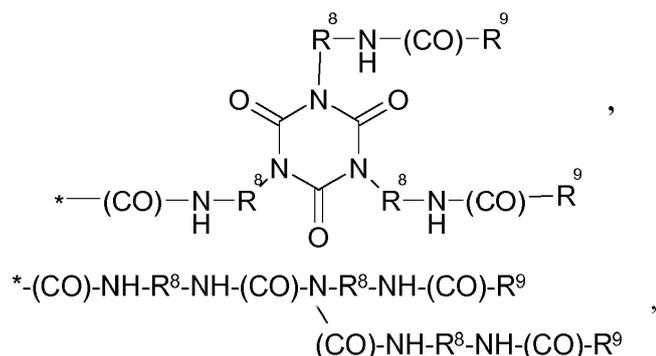
Dicho compuesto se utiliza ventajosamente en un recubrimiento (p.ej. un barniz), tinta o composición adhesiva basada en compuestos (met)acrílicos debido a que permite un curado muy eficiente de la composición (met)acrílica, garantizando simultáneamente que queden pocas o ninguna especie residual con tendencia a la migración en el producto final. Debido a que el fotoiniciador es de tipo II, no conduce a productos de fotoescisión que pueden migrar con el curado. Al encontrarse el fotoiniciador funcionalizado con por lo menos una función polimerizable (met)acrílica, se incorporó en la red de poliacrilato con el curado, evitando eficientemente de esta manera la migración. Además, el compuesto comprende su propio coiniador (un agente sinérgico amina) que también se encuentra covalentemente unido al compuesto. Ello permite un curado muy eficiente incluso en presencia de oxígeno, garantizando simultáneamente que quedan pocas o ninguna especie residual con tendencia a la migración en el producto final. Esta capacidad de evitar la migración resulta particularmente ventajosa en composiciones para la utilización en recubrimientos (p.ej. tintas o barnices) para la aplicación en envases de alimentos.

Sin ceñirse a una teoría, se cree que puede obtenerse una transferencia de hidrógenos intramoleculares más rápida en el caso de que el derivado de benzofenona y el agente sinérgico amina se encuentren unidos entre sí.

- 30 En una realización, z puede ser un número entero entre 1 y hasta 8. En general, z es como máximo 3, con frecuencia como máximo 2. En una realización particular, z es 1. En una realización, en el caso de que z sea 1, n es por lo menos 2.

En una realización, cada uno de los n grupos M se selecciona independientemente de la lista que consiste en:

- \*-(CO)-CA=CH<sub>2</sub>,
- 35 ◦ \*-(CO)-NH-R<sup>8</sup>-NH-(CO)-R<sup>9</sup>,
-



• R<sup>9</sup> es un grupo que comprende por lo menos un grupo (met)acrilato y el residuo de un grupo reactivo capaz de reaccionar con un isocianato,

5 • R<sup>8</sup> es un grupo hidrocarburo divalente que presenta entre 1 y 20 átomos de carbono, y

• A es H o CH<sub>3</sub>.

El símbolo "\*" indica el punto de unión del grupo a un átomo de oxígeno en el enlazador G.

10 En una realización de la invención, el grupo  $^*-NR^1R^2$  puede originarse en aminas primarias y/o aminas secundarias. Con frecuencia resultan preferentes en esta categoría las aminas secundarias, aunque también puede utilizarse una mezcla de una o más aminas primarias y una o más aminas secundarias. Se proporcionan posteriormente aminas primarias adecuadas (véase el segundo aspecto). Resultan preferentes en esta categoría, monoetanolamina (2-aminoetanol), 2-etilhexilamina, octilamina y/o ciclohexilamina y resulta particularmente preferente la octilamina. Se proporcionan posteriormente ejemplos de aminas secundarias preferentes. Resulta particularmente preferente en esta categoría la dibutilamina.

15 En realizaciones de la presente invención, el peso molecular del grupo  $^*-NR^1R^2$  es preferentemente de 30 g/mol o superior, más preferentemente 36 g/mol o superior y lo más preferentemente de 44 g/mol o superior.

En realizaciones de la presente invención, el peso molecular del grupo  $^*-NR^1R^2$  es preferentemente de 600 g/mol o inferior, más preferentemente de 300 g/mol o inferior y lo más preferentemente de 250 g/mol o inferior.

20 En realizaciones, R<sup>1</sup> y/o R<sup>2</sup> pueden seleccionarse independientemente entre grupos alquilo y alqueno que comprenden independientemente entre 1 y 30 átomos de carbono, preferentemente entre 2 y 18 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos hidroxilo.

En otras realizaciones, en las que R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> es un grupo aromático, el grupo  $^*-NR^1R^2$  puede originarse a partir de una amina aromática, tal como anilina, anilina sustituida con N-alquilo, isómeros de aminofenol, (metilamino)fenol, etil-4-aminobenzoato y metil-4-(metilamino)benzoato y posiblemente mezclas de los mismos.

25 En realizaciones, el grupo  $^*-NR^1R^2$  puede originarse en aminas secundarias, tales como dietilamina, dietanolamina, dipropilamina, dibutilamina, 2-(metilamino)etanol, 2-metoxietilamina, bis(2-hidroxipropil)amina, diisopropilamina, dipentilamina, dihexilamina, bis(2-etilhexil)amina, 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina, N-bencilmetilamina, diisopropilamina, morfolina, piperidina, dioctilamina y dicocoamina, y posiblemente mezclas de los mismos.

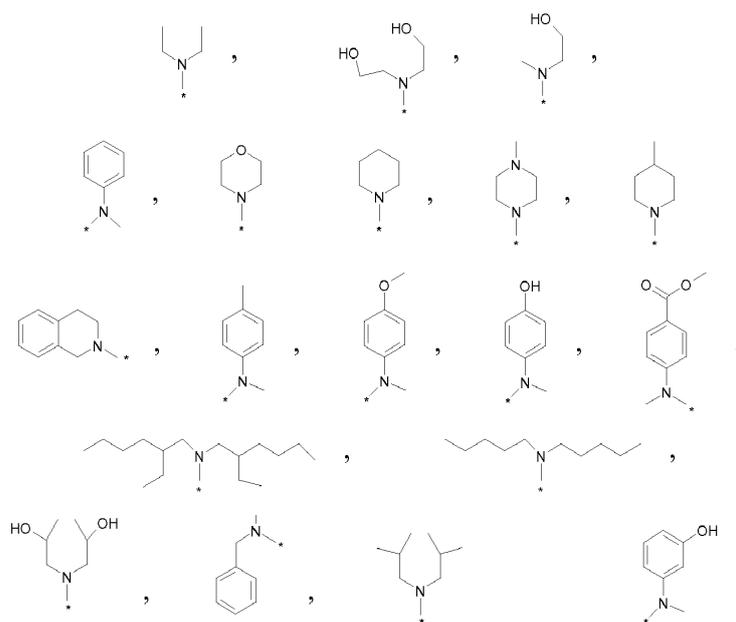
30 Son aminas secundarias preferentes, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, dietanolamina, dioctilamina, bis(2-etilhexil)amina, piperidina y morfolina. Resultan más preferente, dietilamina, dietanolamina, dipropilamina, dibutilamina, dioctilamina y morfolina, y posiblemente mezclas de las mismas.

Pueden ser ejemplos de aminas primarias no aromáticas adecuadas, sec-butilamina, isopropilamina y ciclohexilamina. Son aminas primarias adecuadas adicionales, monoetanolamina (2-aminoetanol), 2-etilhexilamina, octilamina y/o octilamina.

35 En otras realizaciones, en las que R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> es un grupo aromático, el grupo  $^*-NR^1R^2$  puede originarse preferentemente en aminas aromáticas, tales como una anilina sustituida opcionalmente, N-alquilanilina sustituida opcionalmente o una benzocaína (etil-4-aminobenzoato) sustituida opcionalmente.

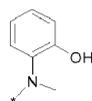
En una realización, el grupo  $^*-NR^1R^2$  puede seleccionarse de la lista que consiste en  $^*-N((CH_2)_2CH_3)_2$ ,  $^*-N((CH_2)_3CH_3)_2$ ,  $^*-N((CH_2)_5CH_3)_2$ ,

40



5

y



en donde "\*" indica el punto de unión de  $-NR^1R^2$  al enlazador Q.

10 Las aminas primarias y secundarias pueden añadirse a un doble enlace reactivo met(acrílico) mediante una adición de aza-Michael, permitiendo una fácil incorporación de uno de los agentes sinérgicos amina anteriormente indicados en un compuesto de la invención. La expresión "agente sinérgico amina" pretende designar una amina capaz de actuar como donante de electrones o hidrógenos con un fotoiniciador de tipo II (también denominado fotoiniciador

15 (agente sinérgico). A continuación, la molécula donante actúa como especie iniciadora para la polimerización. En la presente invención, el agente sinérgico amina con frecuencia también se denomina "coiniciador amina".

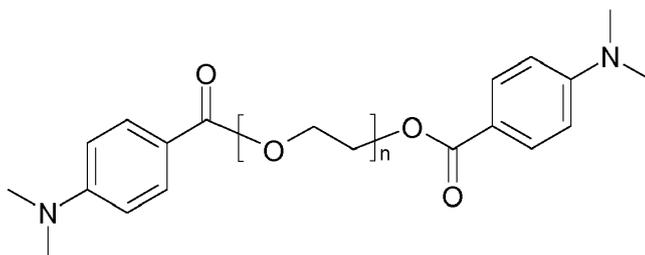
Pueden incorporarse aminas terciarias en un compuesto de la invención mediante, p.ej., un procedimiento de transesterificación. Son ejemplos de compuestos adecuados, ésteres de dialquilaminobenzoato como, p.ej., un etil éster de ácido 4-dimetilaminobenzoico y/o un metil éster de ácido 4-dimetilaminobenzoico.

20 También pueden mezclarse aminas terciarias poliméricas con los compuestos de la invención. Las aminas terciarias poliméricas utilizadas para dicho propósito según la presente variante con frecuencia comprenden por lo menos un grupo aromático. El término "polimérico" se refiere a que el peso molecular medio en número ( $M_n$ ) de la amina terciaria polimérica preferentemente es de 400 g/mol o superior, más preferentemente de 500 g/mol o superior y lo

25 más preferentemente de 600 g/mol o superior. Típicamente, el peso molecular de dichos compuestos es como máximo de 5.000 g/mol, más preferentemente como máximo 3.000 g/mol y lo más preferentemente como máximo 2.000 g/mol.

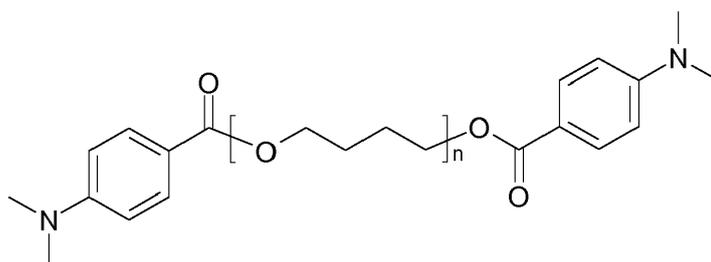
Un ejemplo de aminas terciarias poliméricas adecuadas en dicha categoría: ésteres de dialquil aminobenzoato y más en particular, ésteres de dimetilaminobenzoato tal como se describe en, p.ej el documento nº US5905164. Pueden utilizarse tanto monoaminas como diaminas, posiblemente una mezcla de ambas.

30 Un ejemplo de un compuesto diamina adecuado en dicha categoría es el bis(p-dimetil aminobenzoato) de polietilenglicol tal como se describe en el documento nº US 5.905.164.



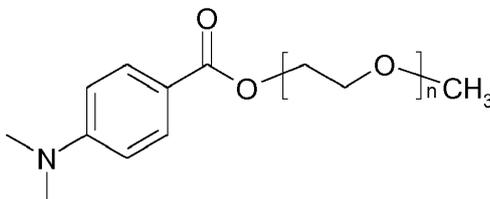
Dichos compuestos típicamente existen en una mezcla tal como se describe en el documento n° US 5905164, p10, en donde n típicamente se encuentra comprendido en el intervalo de 2 y 110, más preferentemente de 4 y 61, lo más preferentemente de 7 y 40.

- 5 Otro ejemplo de un compuesto diamina adecuado en dicha categoría es bis(p-dimetil aminobenzoato) de politetrahidrofurano



en donde n típicamente se encuentra comprendido en el intervalo de 2 y 65, más preferentemente de 3 y 40, lo más preferentemente de 4 y 25.

- 10 Un ejemplo de un compuesto monoamina adecuado en dicha categoría es monometiléter de 4-N,N'-dimetilaminobenzoil polietilenglicol tal como se describe en el documento n° US 5.905.164.



en donde n típicamente se encuentra comprendido en el intervalo de 2 y 110, más preferentemente de 4 y 61, lo más preferentemente de 7 y 40.

- 15 Son compuestos particularmente preferentes en dicha categoría, Omnipol ASA de IGM (un bis(p-dimetilamino benzoato) de poli(etilenglicol) con un peso molecular medio en número de 488 a 532 g/mol), ESACURE™ A198 de Lamberti & Speedcure 7040 de Lambson (amina polimérica (mezcla 4+2) con un peso molecular medio en número de 1.060 g/mol).

En realizaciones de la presente invención, PI puede presentar la fórmula

- 20 PI'-E\*, en donde PI' es un derivado de fotoiniciador de tipo II, en donde E es un enlace sencillo, un grupo de fórmula general -O-Y- o un grupo de fórmula general -w-O(CO)-J- en donde Y y J se seleccionan del grupo que consiste en alquilenos C<sub>1-3</sub> y alcoxi C<sub>1-3</sub>-alquilenos C<sub>1-3</sub>, y en donde w se selecciona del grupo que consiste en alquilenos C<sub>1-3</sub>. Dicho enlazador E presenta la ventaja de ser de fácil acceso sintético y estable bajo las condiciones de procesamiento y curado.

- 25 En realizaciones de la presente invención, G puede ser un residuo de un compuesto polihidroxiado con por lo menos 3 grupos hidroxilo, preferentemente por lo menos 4 grupos hidroxilo.

Por lo menos tres grupos hidroxilo permiten la unión del enlazador a un derivado de PI, a un grupo M (p.ej. (met)acrilato) y a un agente sinérgico amina (mediante reacción directa en un grupo hidroxilo o mediante reacción en un (met)acrilato de un compuesto meta(acrilante) M que ha reaccionado anteriormente en un hidroxilo). Si x = i, por lo menos i + 3 grupos hidroxilo permiten unir por lo menos dos grupos M al enlazador. Por ejemplo, si x=1, por lo menos cuatro grupos hidroxilo permiten unir por lo menos dos grupos M al enlazador. Lo anterior a su vez mejora la probabilidad de integración del compuesto en una red de poli(met)acrilato tras el curado de una composición que comprende el compuesto.

- 30

5 En realizaciones, el compuesto polihidroxiado utilizado para preparar el compuesto según el primer aspecto puede presentar como máximo 200 grupos hidroxilo, preferentemente como máximo 150 grupos hidroxilo, más preferentemente como máximo 100 grupos hidroxilo, todavía más preferentemente como máximo 50 grupos hidroxilo, todavía más preferentemente como máximo 32 grupos hidroxilo, todavía más preferentemente como máximo 16 grupos hidroxilo, aún todavía más preferentemente como máximo 12 grupos hidroxilo y lo más preferentemente como máximo 6 grupos hidroxilo. Un número pequeño de grupos hidroxilo conduce a compuestos que presentan un peso molecular relativamente más pequeño que resulta ventajoso porque presenta una buena solubilidad y un bajo impacto sobre la viscosidad de las composiciones que los comprenden.

10 En realizaciones, el compuesto polihidroxiado utilizado para preparar el compuesto según el primer aspecto puede seleccionarse entre derivados polihidroxiados de poliéteres alifáticos o aromáticos, derivados polihidroxiados de poliésteres, derivados polihidroxiados de poliamidas, derivados polihidroxiados de poliimidaz, derivados polihidroxiados de policarbonatos, copolímeros de estireno y alcoholes alifáticos (disponibles comercialmente en Lyondell, como SAA 100 o SAA 101), trimetilolpropano, di-trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, polioles hiperramificados o dendríticos, así como derivados alcoxilados de los mismos (por ejemplo derivados oxipropilados y/o oxietilados de cualquiera de los anteriores) y/o mezclas de los mismos.

15 En realizaciones de la presente invención, en el compuesto polihidroxiado pueden haberse modificado sus grupos hidroxilo en otros grupos reactivos capaces de reaccionar con un ácido carboxílico o un ácido carboxílico activado para formar un éster. Por ejemplo, el compuesto polihidroxiado utilizado para preparar el compuesto según el primer aspecto puede presentar alguno o todos sus grupos hidroxilo alcoxilados. Por lo tanto, el compuesto polihidroxiado puede presentar unidades alcoxiladas, más preferentemente unidades etoxiladas y/o propoxiladas.

20 Los siguientes compuestos polihidroxiados alcoxilados son ejemplos de compuestos polihidroxiados particularmente adecuados. Boltorn® H20, Boltorn® H2004, Boltorn® P1000, Boltorn® P500, polioli 3165, polioli 3380, polioli 4290, polioli 4360, polioli 4525, Polioli 4640, polioli R3215, polioli R3430, 6250 polioli R4630, polioli R4631 y 6430 polioli R6405 de Perstorp.

25 En realizaciones de la presente invención, el compuesto polihidroxiado utilizado para preparar el compuesto según el primer aspecto puede presentar un número de hidroxilo entre 100 y 1.500 mg KOH/g, más preferentemente entre 200 y 800 mg KOH/g, todavía más preferentemente entre 200 y 600 mg KOH/g.

30 En realizaciones de la presente invención, el compuesto polihidroxiado utilizado para preparar el compuesto según el primer aspecto puede presentar un peso molecular medio en número (Mn) entre 100 y 5.000 g/mol, más preferentemente entre 300 y 3.500 g/mol, todavía más preferentemente entre 300 y 1.300 g/mol.

35 El peso molecular medio en número de los compuestos se calcula basándose en una molécula diana que representa la fracción más grande de la composición o se mide mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) en el caso de las moléculas de peso molecular más elevado. Por lo tanto, se disuelve una pequeña parte del oligómero en tetrahidrofurano (THF) y se inyecta en el cromatógrafo de líquidos después de una filtración preliminar. Los componentes de la muestra típicamente se eluyen con el disolvente de fase móvil (THF) a un caudal de 1 ml/min y se separan mediante una combinación de columnas de poliestireno-divinilbenceno a una temperatura de 40°C. Los patrones de poliestireno con peso molecular conocido y polidispersidad estrecha se utilizan para generar una curva de calibración.

40 Los compuestos polihidroxiados líquidos resultan preferentes ya que pueden conducir a aglutinantes fotorreactivos líquidos (que, entre otros, son más compatibles y fáciles de manipular e inducen una viscosidad más baja que los aglutinantes fotorreactivos sólidos).

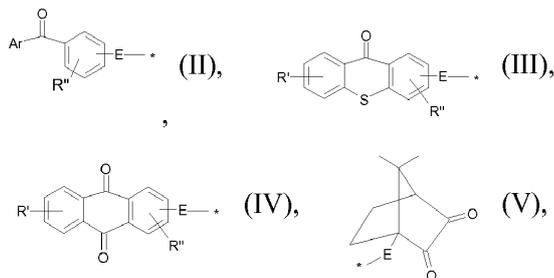
La tabla a continuación proporciona ejemplos de compuestos polihidroxiados útiles para la utilización en la presente invención:

	funcionalidad	Número de hidroxilo (mg KOH/g)	Peso molecular medio en número (g/mol)	Viscosidad mPas, 23°C
Polioli R2395	2	395	276	350
Polioli R2490	2	490	220	170
Polioli 3165	3	165	1014	350
Polioli 3380	3	380	444	360
Polioli 3610	3	610	275	700
Polioli 3611	3	611	275	700

Poliol 3940	3	940	179	4.000
Poliol 3990	3	990	170	4.500
Poliol R3215	3	215	795	340
Poliol R3430	3	430	398	400
Poliol R3530	3	530	308	2.000
Poliol R3540	3	540	311	550
Poliol R3600	3	600	275	700
Poliol 4290	4	290	797	450
Poliol 4360	4	360	629	1.300
Poliol 4525	4	525	426	2.600
Poliol 4640	4	640	355	1.100
Poliol 4800	4	800	282	2.200
Poliol R4630	4	630	350	1.500
Poliol 4631	4	631	356	1.500
Poliol R6405	6	405	827	1.900
Boltorn P 1000	-	430-490	-	5.000
Boltorn P 500	-	560-630	-	15.000
Boltorn H 2004		105-125	3200	14.000-20.000
Boltorn H 20	16	490-530	2100	sólido
PG17*	17	-	-	sólido
PG33*	33	-	-	sólido
PG83*	83	-	-	sólido
PG179*	179	-	-	sólido
* un poliglicidol hiperramificado (disponible en HYPERPOLYMERS, GMBH, Freiburg, Alemania).				

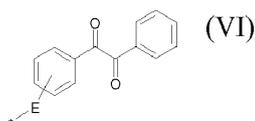
En particular, los que presentan una funcionalidad de por lo menos 3 son los que resultan adecuados para la utilización en la presente invención.

En la invención, PI es un derivado de fotoiniciador Norrish de tipo II seleccionado de la lista que consiste en:



5

y



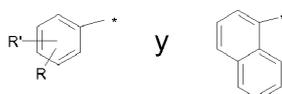
en donde "\*" indica el punto de unión de PI en el compuesto,

en donde R', R'' se seleccionan de la lista que consiste en H (preferente), alquilo C<sub>1-8</sub>, alcoxi C<sub>1-10</sub> y halógeno y arilo (p.ej. fenilo),

5 en donde Ar es un grupo arilo, y

en donde E se selecciona entre un enlace sencillo, un grupo de fórmula general -O-Y- y un grupo de fórmula general -w-O(CO)-J-, en donde Y y J se seleccionan del grupo que consiste en alquileo C<sub>1-3</sub> y alcoxi C<sub>1-3</sub>-alquileo C<sub>1-3</sub> y en donde w se selecciona del grupo que consiste en alquileo C<sub>1-3</sub>.

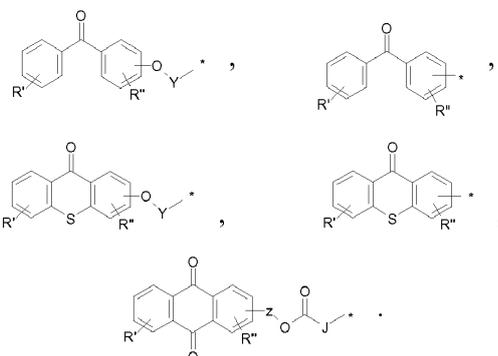
En una realización, Ar puede seleccionarse entre:



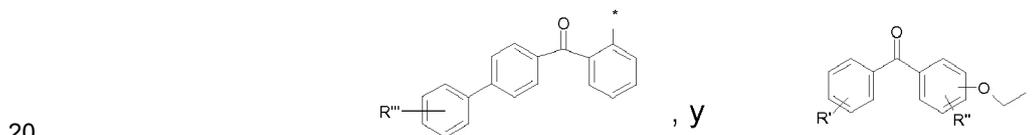
10 en donde R' se selecciona de la lista que consiste en H y fenilo y en donde fenilo está sustituido opcionalmente con un grupo R'' ,

en donde R se selecciona de la lista que consiste en H, alquilo C<sub>1-8</sub>, alcoxi C<sub>1-10</sub> y halógeno, y en donde "\*" indica el punto de unión al carbonilo.

15 En una realización del primer aspecto, PI puede presentar la fórmula general:



En una realización del primer aspecto, PI puede seleccionarse de la lista que consiste en:



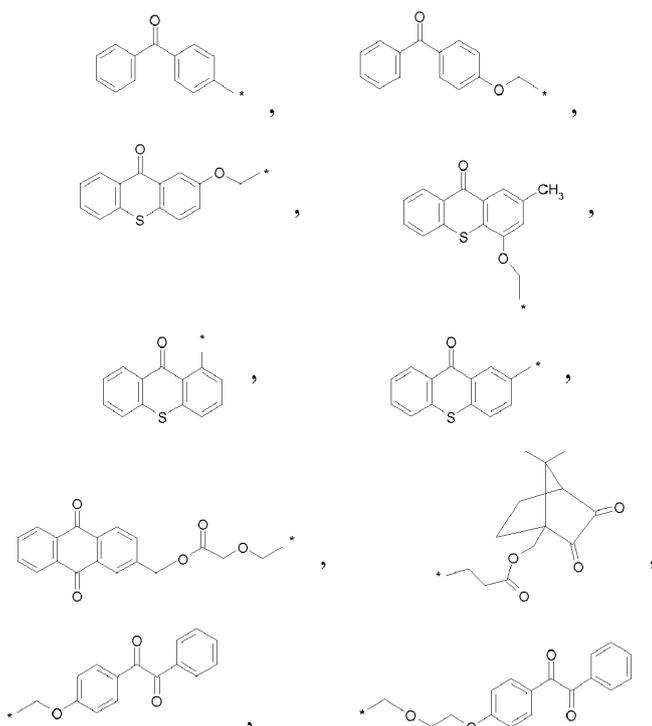
20 en donde R''' se selecciona de la lista que consiste en H (preferente), alquilo C<sub>1-8</sub>, alcoxi C<sub>1-10</sub> y halógeno,

25 En una realización del primer aspecto, PI puede ser de fórmula (II) y E puede encontrarse en orto o en para respecto al carbonilo en dicha fórmula (II), o PI puede presentar la fórmula (III) y E puede encontrarse en orto o en meta respecto al carbonilo en dicha fórmula (III), o PI puede presentar la fórmula (IV) y E puede encontrarse en meta respecto a un primer carbonilo y en para respecto a un segundo carbonilo en dicha fórmula (IV), o PI puede presentar la fórmula (VI) y E puede encontrarse en para respecto al carbonilo en dicha fórmula (IV).

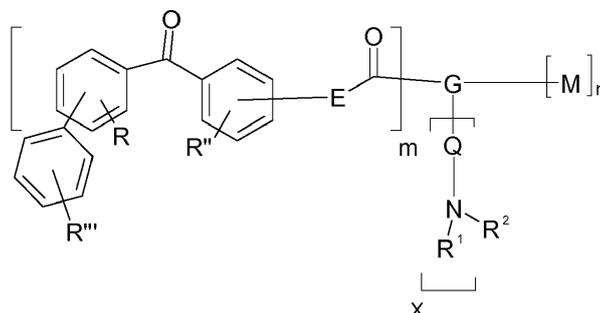
En una realización del primer aspecto, PI puede seleccionarse de la lista que consiste en:



5



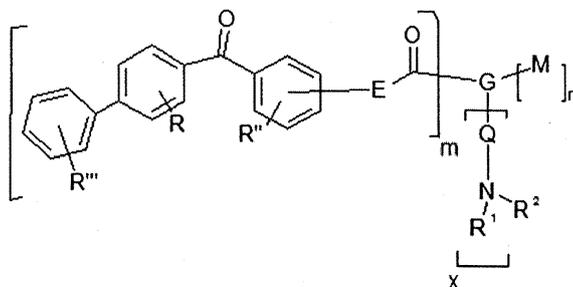
En una realización preferente, el compuesto del primer aspecto puede presentar la fórmula general siguiente:



El fenilo que porta la función R''' puede unirse al resto benzofenona, en orto, meta o para respecto a su función carbonilo.

10 Preferentemente, el fenilo portador de la función R''' puede unirse al resto benzofenona en para respecto a su función carbonilo.

Expresado de manera diferente, el compuesto del primer aspecto puede presentar la fórmula general.



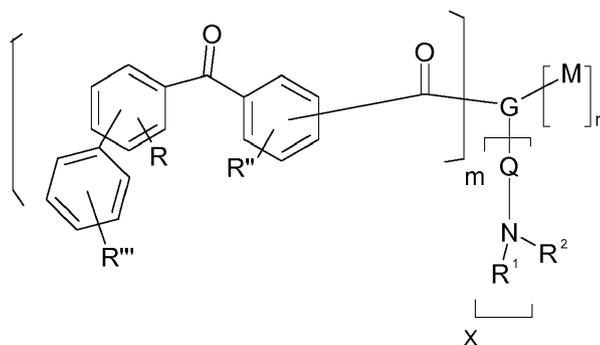
15 Las realizaciones en las que R, R'' y R''' pueden seleccionarse independientemente del grupo que consiste en H, alquilo C<sub>1-8</sub> y alcoxi C<sub>1-10</sub> resultan ventajosas debido a la ausencia de halógenos. Resulta más respetuoso con el medio ambiente y se prefiere para aplicaciones de envasado de alimentos.

Tener el fenilo portador de R''' en para respecto al carbonilo en la benzofenona presenta la ventaja de un tiempo de curado muy rápido tanto al aire como bajo una atmósfera inerte.

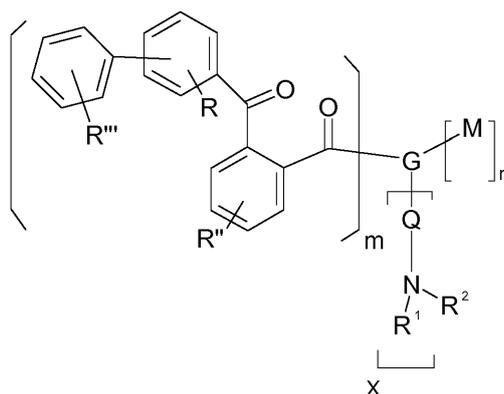
El enlazador E puede unirse en cualquier posición del fenilo portador de la función R''.

- 5 En una realización preferente, E puede ser un enlace sencillo. En el caso de que E sea un enlace sencillo, sin ceñirse a una teoría se cree que la distancia entre el fotoiniciador de tipo II (p.ej. un derivado de benzofenona) y el agente sinérgico amina es mínima, favoreciendo una transferencia de hidrógenos eficiente. Además, la ausencia del enlazador E (es decir, es un enlace sencillo) limita al mínimo la dilución de las propiedades del compuesto, el aumento de su viscosidad y sus efectos plastificantes adversos eventuales.

En la presente realización, el compuesto puede presentar la fórmula general:



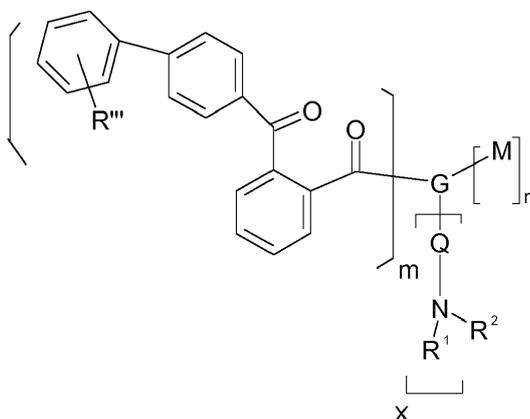
- 10 Preferentemente, el enlazador E en el caso de que sea un enlace sencillo puede unirse en orto respecto al carbonilo del fotoiniciador de tipo II (p.ej. el resto benzofenona). Por ejemplo, en el caso de que E sea un enlace sencillo, el compuesto del primer aspecto puede presentar la fórmula general:



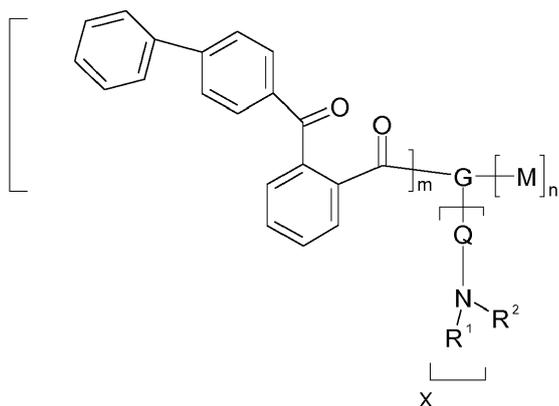
Estas realizaciones en las que E es un enlace sencillo presentan la ventaja adicional de ser muy fácilmente accesibles sintéticamente a partir de derivados de fotoiniciador de tipo II sustituido con carboxi.

- 15 R, R'' y R''' pueden encontrarse en cualquier posición en su fenilo respectivo. Sin embargo, R''' preferentemente se encuentra en para respecto a su punto de unión.

Se prefiere aún más la familia de compuestos:

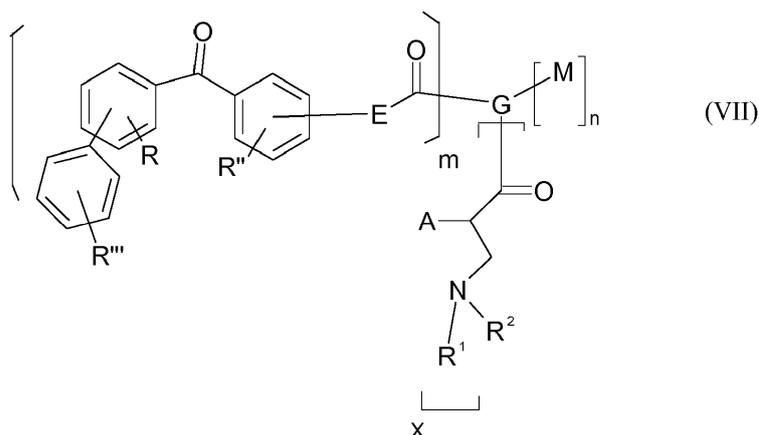


Se prefiere aún más la familia de compuestos que presenta la fórmula general:



Q puede, por ejemplo, seleccionarse de la lista que consiste en un alquenoilo lineal o ramificado C<sub>1-8</sub>, un alquenoilo cíclico C<sub>4-10</sub> sustituido opcionalmente con un alquilo lineal o ramificado C<sub>1-4</sub> y un grupo feniloilo sustituido opcionalmente con un alquilo lineal o ramificado C<sub>1-4</sub>, en donde el carbonilo de Q forma un éster con un hidroxilo del enlazador G. Preferentemente, Q es igual a -C(O)(CHA-CH<sub>2</sub>)- (tal como en la fórmula VII). Lo más preferentemente, A es un átomo de H.

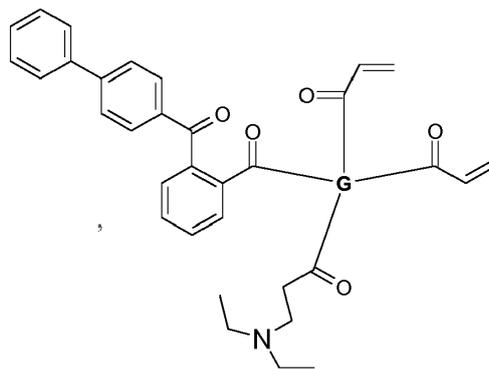
En una realización, el compuesto puede presentar la fórmula general (VII):



El caso en que Q es igual a -C(O)(CHA-CH<sub>2</sub>)- en donde A preferentemente es un átomo de H resulta ventajoso ya que es un enlazador más corto que, por lo tanto, presenta un impacto negativo mínimo sobre el rendimiento del compuesto y de las composiciones que lo comprenden. Además, es un enlazador estable bajo las condiciones de curado y procesamiento. Una ventaja adicional de dicho enlazador es que permite una fácil incorporación del agente sinérgico amina mediante adición de aza-Michael de por lo menos una amina primaria y/o de por lo menos una amina secundaria en un doble enlace reactivo met(acrílico).

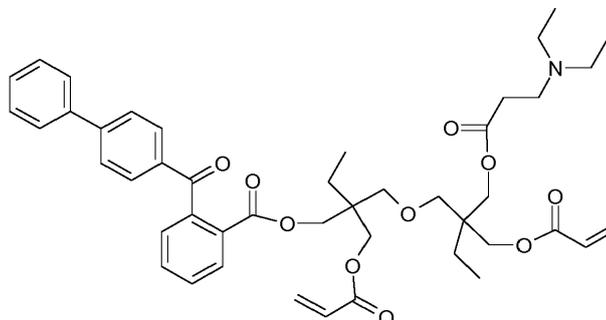
En realizaciones de la presente invención, A preferentemente es un átomo de H debido a la reactividad más elevada de los acrilatos en comparación con los metacrilatos.

A título de ejemplo, el compuesto puede presentar la fórmula siguiente:



en donde G es un enlazador tal como se ha definido anteriormente.

Un ejemplo típico se ilustra posteriormente, en donde G es un residuo di-trimetilolpropano y en donde  $x$  y  $m=1$ ,  $n=2$  y  $p=0$ :



5 En una realización, el grupo M puede ser de fórmula  $^{*}-(CO)-NH-R^8-NH-(CO)-R^9$ .

En realizaciones, el grupo  $^{*}-(CO)NH-R^8-NH(CO)-^{*}$  en dicha fórmula puede ser el residuo de un diisocianato reaccionado.

En realizaciones,  $R^8$  puede ser un grupo hidrocarburo divalente con 1 a 20 átomos de carbono seleccionado de la lista que consiste en:

- 10
- alquilenos (p.ej., hexametileno obtenible a partir de diisocianato de hexametileno),
  - cicloalquilenos sustituidos opcionalmene con uno o más grupos alquilo (p.ej. ciclohexileno obtenible a partir de diisocianato de ciclohexileno).
  - arilenos (p.ej. tolieno, un radical tolidina divalente o naftileno, obtenible cada uno a partir de su derivado diisocianato respectivo) y
- 15
- combinaciones de los mismos (tales como alquilen cicloalquilenos (p.ej. radical isoforona divalente obtenible de la reacción de diisocianato de isoforona), alquilén arilén alquilenos (p.ej. xilileno, obtenible a partir de diisocianato de xilileno), alquilén cicloalquilén alquilenos (p.ej. xilileno hidrogenado, obtenible a partir de diisocianato de xilileno hidrogenado), cicloalquilén alquilén cicloalquilenos (p.ej. ciclohexilén metilén ciclohexilén obtenible a partir de diisocianato de dicitlohexilmetano), arilén alquilén arileno (p.ej. fenilén metilén fenileno, obtenible a partir de la
- 20

reacción de diisocianato de difenilmetano), entre otros).

En una realización,  $-R^9$  puede ser un residuo de un compuesto met(acrilante) de un primer tipo.

Los compuestos (met)acrilantes de dicho primer tipo son compuestos que contienen por lo menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato y que contienen por lo menos un grupo (met)acrililo. Típicamente, los compuestos (met)acrilantes de dicho primer tipo son agentes de terminación de cadena que contienen por lo menos un grupo acrililo y/o metacrililo y una (o esencialmente una) función nucleofílica capaz de reaccionar con grupos isocianato, tal como un grupo hidroxilo. Entre los compuestos (met)acrilantes útiles de dicho primer tipo se incluyen los productos de esterificación de polioles alifáticos y/o aromáticos con ácido (met)acrílico con una funcionalidad hidroxilo media residual de aproximadamente 1. Los productos de esterificación parcial del ácido (met)acrílico con polioles tri-, tetra-, penta- o hexahídricos o mezclas de los mismos resultan preferentes. En el presente contexto, también resulta posible utilizar productos de reacción de dichos polioles con óxido de etileno y/o óxido de propileno. Dichos polioles modificados o no modificados se esterifican parcialmente con ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos hasta alcanzar la funcionalidad hidroxilo residual deseada. También pueden utilizarse los compuestos (met)acrilantes de dicho primer tipo obtenidos a partir de la reacción de ácido (met)acrílico con compuestos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos portadores de una funcionalidad epoxi junto con por lo menos una funcionalidad (met)acrílica. Otros compuestos (met)acrilantes adecuados de dicho primer tipo son los ésteres (met)acrílicos con polioles lineales y ramificados en los que por lo menos una funcionalidad hidroxilo permanece libre, tales como los hidroxialquil(met)acrilatos con 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo. Las moléculas preferentes en dicha categoría son hidroximetil(met)acrilato, hidroxietil(met)acrilato, hidroxipropil(met)acrilato y/o hidroxibutil(met)acrilato. Los ejemplos preferentes de compuestos hidroxilados poli(met)acrililo son compuestos que comprenden por lo menos dos funciones (met)acrilo, tales como diacrilato de glicerol, diacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de glicerol, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de ditrimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol y sus equivalentes (poli)etoxilados y/o (poli)propoxilados.

En realizaciones de la presente invención,  $n$  puede ser preferentemente de 1 a 50, más preferentemente de 1 a 31, todavía más preferentemente de 1 a 10, todavía más preferentemente de 2 a 5, y lo más preferentemente de 3 a 5 con el fin de proporcionar una integración suficientemente alta en una red de (met)acrilato.

En realizaciones de la presente invención, m preferentemente puede ser de 1 a 50, más preferentemente de 1 a 31, todavía más preferentemente de 1 a 10, todavía más preferentemente de 1 a 5.

En realizaciones de la presente invención, m preferentemente puede ser de 1 a 50, más preferentemente de 1 a 31, todavía más preferentemente de 1 a 10, todavía más preferentemente de 1 a 5.

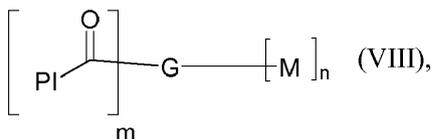
- 5 Por ejemplo, n y m pueden ser, independientemente de 1 a 31, preferentemente de 2 a 5, x puede ser de 1 a 30, preferentemente de 1 a 5 y p puede ser de 0 a 30, preferentemente de 0 a 5.

En realizaciones de la presente invención, n + m + x + p puede ser de 3 a 400, preferentemente de 3 a 200, más preferentemente de 3 a 100, todavía más preferentemente de 3 a 50, todavía más preferentemente de 3 a 32 y lo más preferentemente de 3 a 15.

- 10 Por ejemplo, n puede ser de 1 a 31, m puede ser de 1 a 31, x puede ser de 1 a 30 y p puede ser de 0 a 30, mientras que n + m + x + p puede ser de 3 a 32. Esta última realización mantiene el peso molecular relativamente bajo que resulta ventajoso para mantener la viscosidad relativamente baja.

En realizaciones de la presente invención, el compuesto puede ser un líquido a 25°C y 1 atm. Esto es ventajoso ya que permite obtener una mayor solubilidad en una tinta, recubrimiento o composición adhesiva.

- 15 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un compuesto obtenido (u obtenible) mediante la reacción de una o más aminas de fórmula general  $\text{NHR}^6\text{R}^7$  con un derivado de PI (p.ej., benzofenona) de la fórmula general (VIII) a continuación:



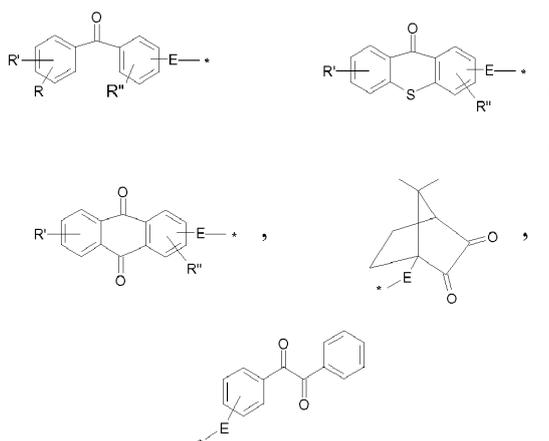
en las que:

- 20
- PI es un fotoiniciador de tipo II tal como se indica en las reivindicaciones,
  - $\text{R}^6$  y  $\text{R}^7$ :
    - junto con el N al que se encuentran unidos forman un anillo saturado o aromático de 5 o 6 elementos opcionalmente fusionado con un fenilo, conteniendo dicho anillo de 5 o 6 elementos uno o más átomos de carbono, de uno a tres átomo(s) de nitrógeno y hasta dos átomos de oxígeno, o
- 25
- se seleccionan independientemente del grupo que consiste en:
    - H,
    - alquilo  $\text{C}_{1-30}$ ,
    - alqueno  $\text{C}_{2-30}$ , y
- 30
- un anillo saturado o aromático de 5 o 6 elementos que contiene uno o más átomos de carbono, hasta tres átomos de nitrógeno y hasta un átomo de oxígeno, estando dicho anillo sustituido opcionalmente con un alquilo  $\text{C}_{1-30}$  o con un alquilo  $\text{C}_{1-30}$  o con un hidroxilo o con un acilo  $\text{C}_{1-6}$  o fusionado con un fenilo,
- 35
- en donde cada uno de dichos alquilo  $\text{C}_{1-30}$  y alqueno  $\text{C}_{2-30}$  (como grupo  $\text{R}^1$  o  $\text{R}^2$  o como sustituyente en un grupo  $\text{R}^1$  o  $\text{R}^2$  que es un anillo saturado o aromático de 5 o 6 elementos) se sustituyen opcionalmente de manera independiente con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre:
- un anillo saturado o aromático de 5 o 6 elementos que contiene uno o más átomos de carbono, hasta tres átomos de nitrógeno y hasta dos átomos de oxígeno,
  - un grupo hidroxilo,
- 40
- un grupo alcoxi  $\text{C}_{1-10}$ , y
  - una amina de fórmula  $-\text{NR}^3\text{R}^4$ , en donde  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H y alquilo  $\text{C}_{1-8}$ ,
- M es tal como se define en cualquier realización del primer aspecto,

- m y n son tal como se define en cualquier realización del primer aspecto,
- G es un enlazador que comprende un número p' de grupos hidroxilo sin reaccionar, y
- p' es de 0 a 200,

con la condición de que n sea por lo menos 2 en el caso de que M comprenda únicamente un grupo (met)acrilato.

5 También en la presente realización, PI es un fotoiniciador Norrish de tipo II seleccionado de la lista que consiste en:



en donde "\*" indica el punto de unión de PI en el compuesto,

10 en donde R' se selecciona de la lista que consiste en H y fenilo y en donde el fenilo está sustituido opcionalmente con un grupo R''',

en donde R, R'' y R''' se selecciona de la lista que consiste en H, alquilo C<sub>1-8</sub>, alcoxi C<sub>1-10</sub> y halógeno,

15 en donde E se selecciona entre un enlace sencillo, un grupo de fórmula general -O-Y- y un grupo de fórmula general -w-O(CO)-J-, en donde Y y J se seleccionan del grupo que consiste en alquileno C<sub>1-3</sub> y alcoxi C<sub>1-3</sub> alquileno C<sub>1-3</sub> y en donde w se selecciona del grupo que consiste en alquileno C<sub>1-3</sub>.

Aunqu algunos de los compuestos de dicho otro aspecto ya se encuentran cubiertos por el primer aspecto de la presente invención y se describen en una fórmula de Markush (I) (el caso en que NHR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> es una amina secundaria en donde ni R<sup>6</sup> ni R<sup>7</sup> es un átomo de hidrógeno) y el caso en que NHR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> es una amina primaria en donde R<sup>6</sup> o R<sup>7</sup> es voluminoso (p.ej. presenta el carbono en alfa respecto al nitrógeno unido a por lo menos dos átomos de carbono), otros compuestos obtenibles mediante la reacción de una o más aminas de fórmula general NHR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> con un derivado de PI (p.ej., una benzofenona) de fórmula general (IX) no pueden describirse en una fórmula de Markush general. Éste es el caso cuando NHR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> es una amina primaria (excepto para aminas voluminosas, tal como se ha indicado anteriormente) en donde R<sup>6</sup> o R<sup>7</sup> es un átomo de hidrógeno. En este caso, el producto obtenido mediante la adición de NHR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> en un grupo (met)acrilato del derivado de PI de fórmula general (IX), debido al hidrógeno activo que se mantiene en la amina, todavía presenta una tendencia a reaccionar con un segundo grupo (met)acrilato (p.ej. perteneciente a un segundo derivado de PI de fórmula general (IX)). Lo anterior inicia una reacción en cadena que puede conducir a la formación de oligómeros de estructuras complejas y a una distribución de estructuras. Sin embargo, el producto resultante resulta útil como aglutinante fotorreactivo y posee las mismas ventajas que proporcionan los compuestos del primer aspecto de la presente invención.

30 Los ejemplos de aminas secundarias útiles NHR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> pueden ser aminas de fórmula NHR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> tal como se describe en el primer aspecto de la presente invención. Son ejemplos de aminas primarias útiles de fórmula NHR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> en donde R<sup>6</sup> o R<sup>7</sup> es un átomo de hidrógeno: metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, sec-butilamina, terc-butilamina, amilamina (pentilamina), hexilamina, 2-etilhexilamina, ciclohexilamina, octilamina, terc-octilamina, 3-morfolinopropilamina, dodecilamina, aminas grasas (tales como cocoamina), aminas grasas etoxiladas, monoetanolamina (2-aminoetanol), 2-metoxietilamina, 2-hidroxipropilamina y mezclas de las mismas.

Son aminas primarias especialmente preferentes, monoetanolamina (2-aminoetanol), 2-etilhexilamina, octilamina y ciclohexilamina, y mezclas de las mismas.

40 Son ejemplos de aminas grasas, octilamina, 2-etilhexilamina, laurilamina, estearilamina, oleilamina, amina de sebo, cetilamina, N-tetradecilamina, cocoamina, dicocoamina, amina de sebo hidrogenada, alquil(insaturado en C<sub>16</sub> y C<sub>18</sub>) amina, alquil(C<sub>14-18</sub>) amina, alquil(C<sub>16-22</sub>) amina, alquil(C<sub>8-18</sub> e insaturado en C<sub>18</sub>) amina, alquil(C<sub>12-18</sub>) amina, di(sebo hidrogenado)amina, dicocoalquil amina, dialquil(C<sub>14-18</sub>) amina, dialquil(C<sub>12-18</sub>) amina, dialquil(C<sub>16-22</sub>) amina, N-

trideciltridecanamina, N-metilestearilamina, diestearil amina, dialquil(C<sub>8-20</sub>) amina, N-octadecilbencilamina, N-isopropilooctadecilamina y N-hexadecilooctadecilamina y mezclas de las mismas.

Las aminas grasas preferentes son cocoamina, dicocoamina, octilamina, dodecilamina y 2-etilhexilamina, y mezclas de las mismas.

- 5 G puede ser un residuo de un compuesto polihidroxiado tal como se define en cualesquiera realizaciones del primer aspecto de la presente invención.

10 En realizaciones, G puede presentar como máximo 200 grupos hidroxilo, preferentemente como máximo 150 grupos hidroxilo, más preferentemente como máximo 100 grupos hidroxilo, todavía más preferentemente como máximo 50 grupos hidroxilo, todavía más preferentemente como máximo 32 grupos hidroxilo, todavía más preferentemente como máximo 16 grupos hidroxilo, aún todavía más preferentemente como máximo 12 grupos hidroxilo y lo más preferentemente como máximo 6 grupos hidroxilo.

En realizaciones, el peso equivalente de dobles enlaces acrílicos del compuesto según el primer aspecto de la presente invención puede ser 1 meq/g o superior, preferentemente 2 meq/g o superior, lo más preferentemente 3 meq/g o superior.

- 15 En realizaciones, el peso equivalente de dobles enlaces acrílicos del compuesto según el primer aspecto de la presente invención puede ser 11 meq/g o inferior, preferentemente 8 meq/g o inferior, lo más preferentemente 5 meq/g o inferior.

20 En otro aspecto, la presente invención se refiere a una mezcla que comprende un agente sinérgico amina, tal como un amino(met)acrilato, típicamente un aminoacrilato y un compuesto según cualquier realización del primer aspecto o del segundo aspecto de la presente invención. El agente sinérgico amina utilizado en la mezcla también puede ser una o más de las aminas terciarias poliméricas indicadas anteriormente. Posiblemente se utiliza una mezcla de por lo menos un amino(met)acrilato y por lo menos una de dichas aminas terciarias poliméricas. Otros tipos de coinizadores que pueden utilizarse además de o en lugar de los anteriores incluyen: aminas terciarias alifáticas, aminas aromáticas y/o tioles.

25 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a una composición que comprende el compuesto o mezcla según cualquier realización de la presente invención. La composición puede ser, por ejemplo, una tinta, una composición de recubrimiento (p.ej. un barniz) o un adhesivo. Los compuestos del primer y segundo aspectos de la presente invención resultan particularmente útiles en una tinta para la impresión en envases para alimentos o en un barniz para el recubrimiento de envases para alimentos. Los compuestos de la presente invención con capacidad de integrarse covalentemente en una red de (met)acrilato con el curado, composiciones basadas en (met)acrilato que comprenden dicho compuesto resultan particularmente seguras para la utilización para envases para alimentos, en los que debe evitarse la migración.

30 En realizaciones, el compuesto de la presente invención puede encontrarse presente en una cantidad de 0,1% en peso o superior, preferentemente de 5% en peso o superior y lo más preferentemente de 10% en peso o superior en la composición (p.ej. tinta o barniz).

35 En realizaciones, el compuesto de la presente invención puede encontrarse presente en una cantidad de 90% en peso o inferior, preferentemente de 50% en peso o inferior y lo más preferentemente de 35% en peso o inferior en la composición (p.ej. tinta o barniz).

40 En todavía un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un sustrato recubierto o impreso con un recubrimiento tal como se ha descrito anteriormente. El recubrimiento puede estar curado o no curado pero típicamente estará curado. Dichos sustratos presentan la ventaja de filtrar cantidades nulas o despreciables de iniciador y agente sinérgico amina. Resulta particularmente ventajoso el envase para alimentos impreso con una tinta o recubierto con un barniz tal como se ha descrito anteriormente. Los envases para alimentos deben cumplir requisitos estrictos de migración química que las tintas/barnices anteriormente indicados ayudan a cumplir. Además, las tintas/barnices para los envases para alimentos preferentemente presentan buenas propiedades de flujo y elevada reactividad a UV. Dos características que las tintas/barnices tales como los indicados anteriormente también ayudan a cumplir. Lo anterior resulta especialmente cierto en el caso de que el compuesto del primer o segundo aspecto presente en dichos recubrimientos sea un líquido.

45 En un aspecto adicional más, la presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis de un compuesto según el primer o segundo aspecto de la presente invención.

50 La síntesis puede realizarse mediante la reacción de:

- un derivado de fotoiniciador PI de tipo II tal como se indica en las reivindicaciones, que porta un grupo reactivo capaz de reaccionar con un grupo hidroxilo para formar, p.ej., un éster,
- un enlazador que comprende 3 a 400 grupos hidroxilo,

- un compuesto (met)acrilante de un segundo tipo, y
- una amina de fórmula general  $\text{NHR}^6\text{R}^7$  o  $\text{Q}'\text{-NR}^1\text{R}^2$ , en donde  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  son tal como se ha definido anteriormente y en donde  $\text{Q}'$  comprende un grupo reactivo capaz de reaccionar con un grupo hidroxilo para formar, p.ej., un éster.

5 También pueden utilizarse combinaciones de diferentes aminas (p.ej. algunas de fórmula  $\text{NHR}^6\text{R}^7$  y algunas de fórmula  $\text{Q}'\text{-NR}^1\text{R}^2$ ).

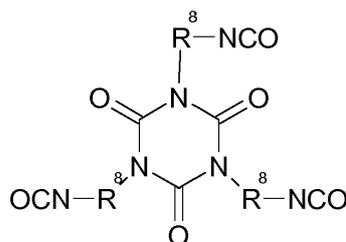
10 El compuesto (met)acrilante de un segundo tipo es un compuesto que comprende por lo menos un grupo (met)acrilato y por lo menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con un grupo hidroxilo. Son ejemplos de dicho grupo reactivo capaz de reaccionar con un grupo hidroxilo los grupos de ácido carboxílico, ácido carboxílico activado, ésteres de ácido carboxílico o isocianato. Un ejemplo de compuesto (met)acrilante es el ácido (met)acrílico mismo.

Un compuesto (met)acrilante de un segundo tipo puede obtenerse mediante la reacción de un compuesto (met)acrilante de un primer tipo y un enlazador que comprende por lo menos dos grupos reactivos capaces de reaccionar con un hidroxilo. Son ejemplos los poliisocianatos y los ácidos policarboxílicos.

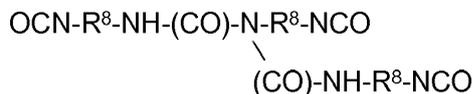
15 Son ejemplos de diisocianatos y triisocianatos adecuados:

◦  $\text{OCN-R}^8\text{-NCO}$ ,

◦



y



20

en los que  $\text{R}^8$  es tal como se ha descrito anteriormente. Un ejemplo de ácido policarboxílico es  $\text{HOOCR}^8\text{COOH}$ , versiones activadas del mismo o éster transesterificable de los mismos en las que  $\text{R}^8$  es tal como se ha descrito anteriormente.

25 En una realización alternativa, la síntesis puede realizarse mediante la reacción de 1) derivado de fotoiniciador PI de tipo II tal como se indica en las reivindicaciones, que porta un grupo reactivo capaz de reaccionar con un grupo hidroxilo para formar, p.ej., un éster con 2) un enlazador que comprende 3 a 400 grupos hidroxilo, 3) un enlazador que comprende por lo menos dos grupos reactivos capaces de reaccionar con un hidroxilo, 4) un compuesto (met)acrilante de un primer tipo y 5) una amina de la fórmula general  $\text{NHR}^6\text{R}^7$  o  $\text{Q}'\text{-NR}^1\text{R}^2$  en donde  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  son tal como se ha definido anteriormente y en los que  $\text{Q}'$  comprende un grupo reactivo capaz de reaccionar con un grupo hidroxilo para formar, p.ej., un éster. También pueden utilizarse combinaciones de diferentes aminas (p.ej. algunas de fórmula  $\text{NHR}^6\text{R}^7$  y algunas de fórmula  $\text{Q}'\text{-NR}^1\text{R}^2$ ).

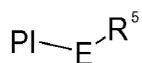
El enlazador que comprende de 3 a 400 grupos hidroxilo puede ser un compuesto polihidroxilado tal como se define en cualquier realización del primer aspecto de la presente invención.

35  $\text{Q}'$  puede comprender, por ejemplo, un ácido carboxílico, un ácido carboxílico activado o un grupo éster transesterificable.

$\text{Q}'$  puede seleccionarse, por ejemplo, de la lista que consiste en los siguientes grupos: un alquilo  $\text{C}_{1-8}$  lineal o ramificado, un alquilo cíclico  $\text{C}_{4-10}$  sustituido opcionalmente con un alquilo  $\text{C}_{1-4}$  lineal o ramificado y un grupo fenilo sustituido opcionalmente con un alquilo  $\text{C}_{1-4}$  lineal o ramificado, en donde dichos grupos se sustituyen con uno o más grupos de ácido carboxílico, ácido carboxílico activado o éster carboxílico transesterificable.

40 Esto permite que el grupo ácido o éster carboxílico de  $\text{Q}'$  forme un éster con un hidroxilo del enlazador G. Por ejemplo,  $\text{Q}'$  puede ser  $\text{HO-C(O)(CH}_2)_2\text{-}$  o puede ser  $\text{CH}_3\text{-O-C(O)-C}_6\text{H}_6\text{-}$  o puede ser  $\text{HO-C(O)C}_6\text{H}_6\text{-}$ .

El derivado de fotoiniciador PI de tipo II portador de un grupo reactivo capaz de reaccionar con un hidroxilo para formar, p.ej., un éster puede presentar la fórmula general siguiente:



PI y E pueden ser tal como se define en el primer aspecto de la presente invención

- 5 R<sup>5</sup> es un grupo reactivo capaz de reaccionar con un grupo hidroxilo para formar, p.ej., un éster. Dicho grupo puede ser, por ejemplo, un grupo ácido carboxílico o un grupo ácido carboxílico modificado capaz de reaccionar con un grupo hidroxilo para formar un éster. Son ejemplos de grupos carboxílicos modificados, los grupos carboxilato de metilo y ácido carboxílico activado, tales como un grupo haluro de acilo (p.ej. un grupo cloruro de acilo o bromuro de acilo) o un grupo anhídrido.
- 10 La preparación de ácido 2-(4-fenilbenzoil)benzoico se describe en, por ejemplo, la patente US nº 1814145 a partir de anhídrido ftálico y bifenilo.
- Pueden prepararse otros derivados de benzofenona de una manera análoga.
- La preparación de benzofenona sustituida con carboxi se describe en, por ejemplo, Journal of Chemical Research, sinopsis, (10):650-651, 2003, y en Journal of combinatorial chemistry 10(2), páginas 333-342, 2008.
- 15 La preparación de tioxantonas sustituida con carboxi se describe en, por ejemplo, Organic & Biomolecular Chemistry 4(22), páginas 4101-4112, 2006.
- La preparación de antraquinona sustituida con carboxi se describe en, por ejemplo, Organic Preparatins and Procedures International, volumen 13, número 5, páginas 368-371, 1981.
- 20 La preparación de 1,2-dicetona sustituida con carboxi se describe en, por ejemplo, Journal of Organic Chemistry 53(7), 1353-6, 1988.
- El PI sustituido con hidroxilo puede transformarse fácilmente en PI sustituido con carboxi;
- la preparación de benzofenona sustituida con hidroxilo se describe en, por ejemplo, Tetrahedron 67(3), 641-649, 2011.
- 25 La preparación de tioxantonas sustituidas con hidroxilo se describe en, por ejemplo, Synthesis, número 17, páginas 2900-2904, 2004. Éstas pueden hacerse reaccionar con, por ejemplo, ácido cloroacético, obteniendo tioxantonas sustituidas con carboxi.
- La preparación de antraquinona sustituida con hidroximetilo se describe en, por ejemplo, Journal of Organic Chemistry, volumen 75, número 2, páginas 412-416; 2010. Éstas pueden hacerse reaccionar con ácido cloroacético, obteniendo antraquinona sustituida con carboxi.
- 30 La preparación de antraquinona sustituida con hidroxilo se describe en, por ejemplo, Canadian Journal of Chemistry, volumen 61, número 9, páginas 1965-9, 1983. Éstas pueden hacerse reaccionar con ácido cloroacético, obteniendo antraquinona sustituida con carboxi.
- 35 El enlazador que comprende grupos reactivos capaces de reaccionar con un grupo ácido carboxílico o con un grupo ácido carboxílico activado para formar un éster puede ser un compuesto polihidroxilado tal como se ha definido anteriormente o un compuesto polihidroxilado en donde se han modificado los grupos hidroxilo formando otros grupos reactivos capaces de reaccionar con un ácido carboxílico o un ácido carboxílico activado para formar un éster (tal como también se ha definido anteriormente).
- En una realización, el derivado de PI tal como se indica en las reivindicaciones puede hacerse reaccionar en primer lugar con dicho enlazador y en una segunda etapa con dicho compuesto (met)acrilante.
- 40 Alternativamente, el derivado de PI y el compuesto (met)acrilante pueden hacerse reaccionar conjuntamente con el enlazador.
- Alternativamente, el compuesto (met)acrilante del segundo tipo puede hacerse reaccionar en primer lugar con dicho enlazador y en una segunda etapa el producto de reacción de la primera etapa seguidamente se hace reaccionar adicionalmente con un derivado de benzofenona sustituido con fenilo tal como se ha descrito anteriormente.
- 45 En realizaciones, el derivado de PI tal como se indica en las reivindicaciones puede hacerse reaccionar con los grupos reactivos (p.ej. grupos hidroxilo) del enlazador (p.ej. compuesto polihidroxilado) mediante una reacción de esterificación con proporciones equivalentes de 0,05:1 o superior, preferentemente de 0,1:1 o superior y lo más preferentemente de 0,2:1 o superior.

En realizaciones, el derivado de PI puede hacerse reaccionar con los grupos reactivos (p.ej. grupos hidroxilo) del enlazador (compuesto polihidroxilado) mediante una reacción de esterificación con proporciones equivalentes de 0,95:1 o inferior, preferentemente de 0,75:1 o inferior y lo más preferentemente de 0,5:1 o inferior.

5 Después de la reacción entre el derivado de PI y el enlazador, pueden hacerse reaccionar adicionalmente grupos reactivos residuales en el enlazador (p.ej. grupos hidroxilo) parcial o totalmente con un compuesto (met)acrilante.

En una realización, el procedimiento puede comprender además la reacción del producto de reacción del enlazador, derivado de PI y un compuesto (met)acrilante con una amina de fórmula general  $\text{NHR}^6\text{R}^7$  o  $\text{Q}'\text{-NR}^1\text{R}^2$ , obteniendo de esta manera un enlazador fotorreactivo amino. También pueden utilizarse combinaciones de diferentes aminas (p.ej. algunas de fórmula  $\text{NHR}^6\text{R}^7$  y algunas de fórmula  $\text{Q}'\text{-NR}^1\text{R}^2$ ).

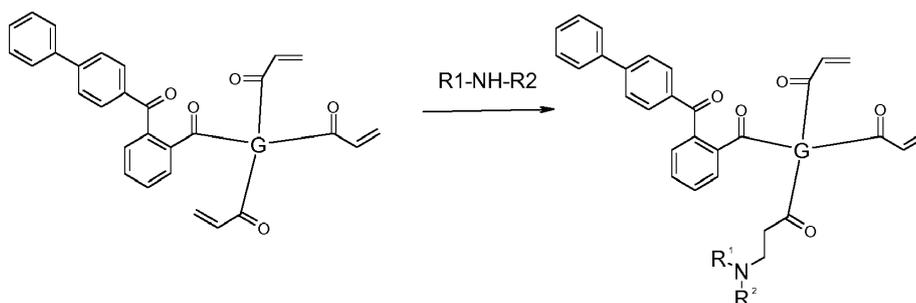
10 En el caso de que se haga reaccionar una amina primaria o secundaria, preferentemente se hace reaccionar después de que el derivado de PI, el compuesto (met)acrilante y el enlazador se hayan hecho reaccionar entre sí.

En una realización de la presente invención, el enlazador fotorreactivo amino puede obtenerse mediante la reacción de por lo menos una amina primaria y/o por lo menos una amina secundaria con parte de las insaturaciones (met)acrílicas del enlazador fotorreactivo. Resulta ventajoso mantener por lo menos una insaturación (met)acrílica sin reaccionar con el fin de garantizar que el enlazador fotorreactivo amino obtenido presente por lo menos una insaturación (met)acrílica para la futura integración en una red de (met)acrilato.

15

En una realización de la presente invención, el enlazador fotorreactivo amino puede prepararse llevando a cabo una adición de aza-Michael de por lo menos una amina primaria y/o por lo menos una amina secundaria en una función (met)acrilato de los enlazadores fotorreactivos. Un ejemplo de una preparación de enlazador fotorreactivo amino se muestra a continuación:

20



Las aminas utilizadas para preparar "aglutinantes fotorreactivos amino" de la presente invención se seleccionan generalmente entre aminas primarias ( $\text{R}^1\text{-NH}_2$ ) y/o aminas secundarias ( $\text{R}^1\text{-NH-R}^2$ ) tal como se describe en el primer y segundo aspectos de la presente invención.

25 En una realización, el aglutinante fotorreactivo amino puede prepararse mediante una reacción de adición de por lo menos una amina primaria y/o por lo menos una amina secundaria a dobles enlaces (met)acrílicos con una proporción equivalente de amina: dobles enlaces (met)acrílicos de 0,05:1 o superior, preferentemente 0,1:1 o superior y lo más preferentemente 0,2:1 o superior.

En una realización, el aglutinante fotorreactivo amino puede prepararse mediante una reacción de adición de por lo menos una amina primaria y/o por lo menos una amina secundaria a dobles enlaces (met)acrílicos con una proporción equivalente de amina: dobles enlaces (met)acrílicos de 0,95:1 o inferior, preferentemente 0,75:1 o inferior y lo más preferentemente 0,5:1 o inferior.

30

En una realización, el aglutinante fotorreactivo amino puede prepararse mediante una reacción de esterificación o transesterificación entre: a) una amina terciaria portadora de grupos reactivos capaces de reaccionar con un hidroxilo para formar un éster (p.ej. grupos ácido carboxílico o los ésteres correspondientes) y b) grupos hidroxilo en el enlazador G.

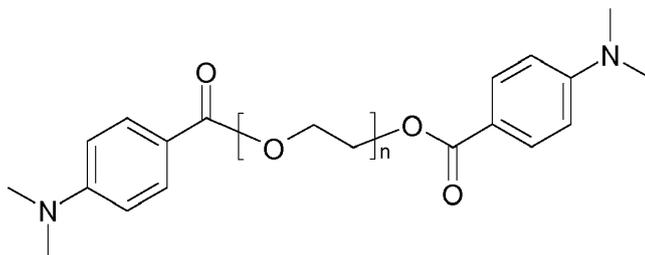
35

Son ejemplos de aminas terciarias que pueden utilizarse, las aminas terciarias poliméricas. El término "polimérico" se refiere a que el peso molecular medio en número ( $M_n$ ) de la amina terciaria polimérica preferentemente es de 400 g/mol o superior, más preferentemente de 500 g/mol o superior y lo más preferentemente de 600 g/mol o superior. Típicamente, el peso molecular de dichos compuestos es como máximo 5.000 g/mol, más preferentemente como máximo 3.000 g/mol y lo más preferentemente como máximo 2.000 g/mol.

40

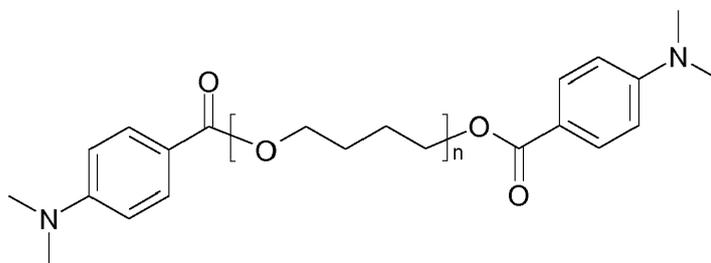
Un ejemplo de aminas terciarias poliméricas adecuadas en dicha categoría: ésteres de dialquil aminobenzoato y más en particular, ésteres de dimetilaminobenzoato tal como se describe en, p.ej., el documento n° US5905164. Pueden utilizarse tanto monoaminas como diaminas, posiblemente una mezcla de ambas.

Un ejemplo de un compuesto diamina adecuado en dicha categoría es el bis(p-dimetil aminobenzoato) de polietilenglicol tal como se describe en el documento nº US 5.905.164.



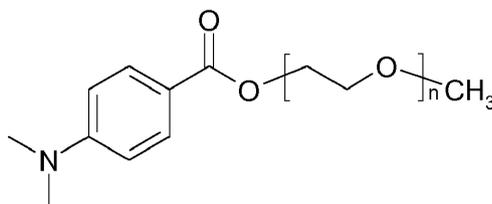
- 5 Dichos compuestos típicamente existen en una mezcla tal como se describe en el documento nº US 5905164, p10, en donde n típicamente se encuentra comprendido en el intervalo de 2 a 110, más preferentemente de 4 a 61, lo más preferentemente de 7 a 40.

Otro ejemplo de un compuesto diamina adecuado en dicha categoría es bis(p-dimetil aminobenzoato) de politetrahidrofurano



- 10 en donde n típicamente se encuentra comprendido en el intervalo de 2 a 65, más preferentemente de 3 a 40, lo más preferentemente de 4 a 25.

Un ejemplo de un compuesto monoamina adecuado en dicha categoría es monometiléter de 4-N,N'-dimetilaminobenzoil polietilenglicol tal como se describe en el documento nº US 5.905.164.



- 15 en donde n típicamente se encuentra comprendido en el intervalo de 2 a 110, más preferentemente de 4 a 61, lo más preferentemente de 7 a 40.

- 20 Son compuestos particularmente preferentes en dicha categoría, Omnipol ASA de IGM (un bis(p-dimetilamino benzoato) de poli(etilenglicol) con un peso molecular medio en número de 488-532 g/mol), ESACURE™ A198 de Lamberti & Speedcure 7040 de Lambson (amina polimérica (mezcla 4+2) con un peso molecular medio en número de 1.060 g/mol).

En una realización, la amina(s) puede(n) añadirse en una cantidad de manera que el producto de reacción presente un contenido de nitrógeno de 0,1% en peso o superior, preferentemente 0,2% en peso o superior y lo más preferentemente 0,3% en peso o superior.

- 25 En una realización, la amina(s) puede(n) añadirse en una cantidad de manera que el producto de reacción presente un contenido de nitrógeno de 10% en peso o inferior, preferentemente 5% en peso o inferior y lo más preferentemente 3% en peso o inferior.

En una realización, el contenido (met)acrílico residual en el aglutinante fotorreactivo amina (p.ej. después de la reacción de la amina(s) con el aglutinante fotorreactivo) es 0,5 meq/g o superior, preferentemente 1 meq/g o superior, lo más preferentemente 2 meq/g o superior.

- 30 En una realización, el contenido (met)acrílico residual en el aglutinante fotorreactivo amina (p.ej. después de la reacción de la amina(s) con el aglutinante fotorreactivo) es 10 meq/g o inferior, preferentemente 8 meq/g o inferior, lo más preferentemente 5 meq/g o inferior.

- 5 En realizaciones en las que la amina primaria o secundaria es una amina aromática, preferentemente se utiliza un catalizador apropiado para promover la adición de aza-Michael. Por ejemplo, el catalizador puede seleccionarse entre ácidos o bases de Brønsted o de Lewis, hexahidrato de trinitrato de itrio ( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), líquidos iónicos, arcillas y otros catalizadores descritos en Tetrahedron Letters 47 (2006) 7723-7726, y Catalysis Communications 9 (2008) 1189-1195, o ácido acético glacial tal como se describe en el documento n° WO 2011/117591 A2 (Sun Chemical). Esto resulta ventajoso ya que permite obtener un buen rendimiento a pesar de la menor nucleofilicidad de las aminas aromáticas en comparación con las alquil o alquenal aminas.

Otro aspecto más de la invención se refiere a productos obtenibles mediante un procedimiento según la invención.

#### Descripción de realizaciones ilustrativas

- 10 La presente invención se describirá con respecto a realizaciones particulares, aunque la invención no se encuentra limitada a las mismas.

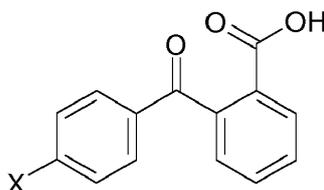
Ejemplo de referencia 1: procedimiento general para la síntesis de un compuesto PI 1 (y de los compuestos PI 2 y PI 3)

- 15 A un recipiente reactor con doble camisa de 1 litro conectado a un baño de aceite y dotado de un agitador se añadieron 100 g de compuesto polihidroxiado 4631 (compuesto polihidroxiado disponible comercialmente en Perstorp); "a" g de ácido acrílico, "b" g de ácido paratoluenosulfónico, "c" g de benzofenona sustituida con carboxi "d", 1.000 ppm de un inhibidor de tipo fosfito, 600 ppm de un inhibidor de tipo hidroquinona, 1.250 ppm de un inhibidor de tipo Cupper y 116 g de tolueno. La mezcla de reacción se agitó y se calentó bajo reflujo hasta no destilar más agua. La mezcla de reacción se enfrió a 60°C y se diluyó con 39 g de tolueno. La mezcla de reacción se lavó 3
- 20 veces con una solución acuosa (al 15% en peso) de sulfato sódico. A continuación, se eliminó el agua mediante destilación azeotrópica bajo presión reducida. Una vez ya no se destilaba más agua, la mezcla orgánica se filtró a 50°C y se eliminó el tolueno mediante destilación bajo presión reducida.

La tabla a continuación proporciona los valores para los parámetros "a", "b", "c" y "d".

	PI 1 (ej. 1,1)	PI 2 (ej. 1,2)	PI 3 (ej. 1,3)
"a"	86	86	66
"b"	5	5	4
"c"	85	89	73
"d"	Ácido 2-(4-fenilbenzoil)benzoico	Ácido 2-(4-fenoxibenzoil)benzoico	Ácido 2-(4-clorobenzoil)benzoico

- 25 Precursores



Precursor ácido 2-(4-fenilbenzoil)benzoico (ejemplo 1.1): X=Fenilo

Precursor ácido 2-(4-fenoxibenzoil)benzoico (ejemplo 1.2): X=Fenoxi

Precursor ácido 2-(4-clorobenzoil)benzoico (ejemplo 1.3): X = Cl

- 30 Ejemplo 2: Preparación de un compuesto PI 4 según una realización de la presente invención: Reacción de una amina secundaria con un compuesto polihidroxiado de benzofenona sustituido con carboxi acrilado

Se añadieron 1,65 g de dietilamina (amina secundaria) a 20 g del compuesto polihidroxiado de benzofenona sustituido con carboxi acrilado (véase el Ejemplo 1.1), se homogeneizaron y se calentaron a 40°C durante 24 horas.

Ejemplo 3: evaluación de la fotorreactividad del compuesto PI4:

	OPV 4	OPV 5
	% en peso	% en peso
EBECRYL LEO™ 10501	70	70
PI 4	30	
PI 1		30
Ensayo de grafito m/min al aire 4 micrómetros	10	< 1
Ensayo de FDA 60 m/min (1x) al aire 4 micrómetros	4	0
Ensayo de FDA 60 m/min (5x) al aire 4 micrómetros	30	1

FDA: frotos dobles con acetona

- 5 Ensayo de grafito: Este ensayo se lleva a cabo aplicando cierta cantidad de grafito sobre la superficie recubierta, seguido del frote de dicha superficie con un trozo de algodón. En el caso de que no quede ninguna mancha negra sobre la superficie se considera que la superficie está curada.

"10 m/min" significa que fue necesario curado a 10 m/min para pasar el ensayo de grafito.

- 10 Ensayo de frotos dobles con acetona: los frotos se llevan a cabo con un trozo de trapo de algodón saturado con acetona; un doble frote es igual a una pasada hacia delante y hacia atrás sobre la superficie recubierta. El número recogido es el número de dobles frotos requerido para penetrar en el recubrimiento. "60" significa que resultan necesarios 60 dobles frotos para penetrar en el recubrimiento.

- 15 La fotorreactividad de la formulación basada en el aglutinante fotorreactivo PI 1 que reaccionó con el agente sinérgico amina 1 (aducto dietilamina) (PI 4) es significativamente superior a la fotorreactividad de una formulación basada en el aglutinante fotorreactivo sin agente sinérgico amina (precursor de ácido 2-(4-fenilbenzoil)benzoico PI 1) (OPV 5).

Esto demuestra que el agente sinérgico amina mantiene su función de coiniador a pesar de encontrarse unido covalentemente al PI.

Ejemplo 4: evaluación de la fotorreactividad del compuesto PI 4 en comparación con fotoiniciadores poliméricos disponibles comercialmente

- 20 Omnipol BP es un fotoiniciador de benzofenona difuncional diseñado específicamente para la utilización en tintas y recubrimientos que requieren baja migración y baja volatilidad. Resulta particularmente adecuado utilizar, en combinación con agentes sinérgicos amina, en recubrimientos no pigmentados como alternativa a la benzofenona. Su estructura química es diéster de carboximeto-benzofenona y politetrametilenglicol 250: peso molecular 730; CAS nº 515136-48-8.

- 25 Omnipol 910 es un tipo de fotoiniciador de alta actividad, buena compatibilidad, bajo olor y migración y baja liberación de fragmentos tras el curado. Está diseñado específicamente para la utilización en tintas y recubrimientos que requieren baja migración y baja cantidad de compuestos volátiles. Su estructura química es di(β-4[4-(2-dimetilamino-2-bencil) butanoilfenil] piperazín)propionato de polietilenglicol, peso molecular 1.032, CAS nº 886463-10-1.

- 30 Se prepararon las formulaciones siguientes y se evaluó su velocidad de curado mediante el curado de película a 1,5 g/m<sup>2</sup> al aire utilizando una lámpara de UV de 120 W/cm. El ensayo de grafito (m/min) proporciona la velocidad a la que se obtiene una impresión libre de manchas; a mayor velocidad, mayor reactividad. La dosis total de energía (mJ/cm<sup>2</sup>) es la energía necesaria para obtener una impresión libre de manchas; a menor dosis, mayor reactividad.

	PI 4 (comp.)	PI 5	PI 6 (comp.)	PI 7	PI 8 (comp.)	PI 9	PI 10 (comp.)	PI 11
EBECRYL452	26,5	26,5	18,9	18,9	19	19		
EBECRYLLEO 10601							10,8	10,8
EBECRYLLEO 10501							13,5	13,5
ADDITOL S 130	0,4	0,4	0,35	0,35	0,35	0,35	0,45	0,45
Solspers 39000 (Lubrizol)	0,8	0,8	1,75	1,75	1,3	1,3	2,25	2,25
Solsperse 22000 (Lubrizol)	0,3	0,3						
Solsperse 5000 (Lubrizol)					0,35	0,35		
Amarillo DGR (Clariant)	12	12						
Pigmento magenta 4 BY (SUN)			14	14				
Pigmento cian GLO (Ciba-BASF)					14	14		
Negro especial 250 (Evonik)							18	18
EBECRYL 570	10	10	10	5	10	5	5	
EBECRYLLEO 10501	10	20	15	30	15	30	10	25
EBECRYLLEO 10551	30	-	30	-	30	-	30	
Ominpol BP (IGM)	5		5		5		5	
Omnipol 910 (IGM)	5		5		5		5	
PI 4		30		30		30		30
	100	100	100	100	100	100	100	100
<b>Velocidad de curado- al aire - película de 1,5 g/m<sup>2</sup> - 120 W/cm</b>								
Ensayo de grafito (m/min)	10	<b>30</b>	20	<b>40</b>	20	<b>45</b>	20	<b>50</b>
<b>dosis total de energía (mJ/cm<sup>2</sup>)</b>	700	<b>260</b>	400	<b>180</b>	400	<b>160</b>	400	<b>140</b>

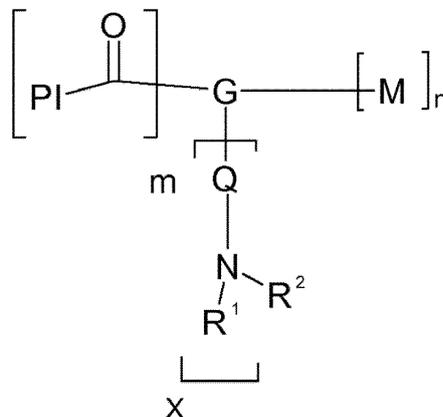
5 Se comparó la fotorreactividad del compuesto PI 4 con una mezcla de dos fotoiniciadores poliméricos, Omnipol BP y 910, en tintas de flexografía (4 colores de proceso). Globalmente, una adición de 30% en peso de compuesto de PI 4 conduce a una reactividad más alta que en ejemplos comparativos que por el contrario utilizan fotoiniciadores comerciales.

Ejemplo de referencia 8: preparación de un compuesto PI 5 según una realización de la presente invención en donde: reacción de una amina primaria (octilamina) y una secundaria (dibutilamina) con un compuesto polihidroxilado de benzofenona sustituido con carboxi acrilado PI 1.

10 Se añadieron 45,8 g de dibutilamina (amina secundaria) y 30,5 g de octilamina (amina primaria) a 750 g del compuesto polihidroxilado de benzofenona sustituido con carboxi acrilado (PI 1, véase el Ejemplo 1.1), se homogeneizaron y se calentaron a 40°C durante 24 horas. El contenido de nitrógeno es 1% en peso.

## REIVINDICACIONES

1. Un compuesto que presenta la fórmula general:

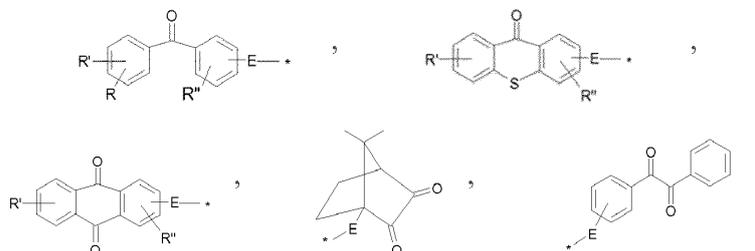


5 en donde:

- PI es un derivado de fotoiniciador Norrish de tipo II,
- M es un grupo que comprende un número z de grupos (met)acrilato igual a por lo menos uno,
- Q es un enlazador,
- G es un enlazador que comprende un número p de grupos hidroxilo sin reaccionar comprendido entre 0 y 100,
- R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>:
  - junto con el N al que se encuentran unidos forman un anillo saturado o aromático de 5 o 6 elementos opcionalmente fusionado con un fenilo, conteniendo dicho anillo de 5-6 elementos uno o más átomos de carbono, de uno a tres átomo(s) de nitrógeno y hasta un átomo de oxígeno, o
  - se seleccionan independientemente del grupo que consiste en:
    - H,
    - alquilo C<sub>1-30</sub>,
    - alquenilo C<sub>2-30</sub>, y
    - anillo saturado o aromático de 5-6 elementos que contiene uno o más átomos de carbono, hasta tres átomos de carbono y hasta dos átomos de oxígeno, estando dicho anillo sustituido opcionalmente con un alquilo C<sub>1-30</sub> o con un alquilo C<sub>1-30</sub> o con un hidroxilo o con un aciloxi sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> o fusionado con un fenilo, en donde cada uno de dichos alquilo C<sub>1-30</sub> y alquenilo C<sub>2-30</sub> se sustituye opcionalmente de manera independiente con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre:
      - un anillo saturado o aromático de 5-6 elementos que contiene uno o más átomos de carbono, hasta tres átomos de nitrógeno y hasta dos átomos de oxígeno,
      - un grupo hidroxilo,
      - un grupo alcoxi C<sub>1-10</sub>, y
      - una amina de fórmula -NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, en donde R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H y alquilo C<sub>1-8</sub>, y
- n es de 1 a 100,
- m es de 1 a 100, y
- x es de 1 a 100,

con la condición de que, en el caso de que R<sup>1</sup> sea un átomo de hidrógeno, el átomo de carbono en R<sup>2</sup>, unido directamente al nitrógeno debe unirse a por lo menos dos átomos de carbono,

en donde el derivado de fotoiniciador Norrish de tipo II se selecciona de la lista que consiste en:



5

en donde "\*" indica el punto de unión de PI en el compuesto,

en donde R' se selecciona de la lista que consiste en H y fenilo y en donde el fenilo está sustituido opcionalmente con un grupo R''',

en donde R, R'' y R''' se seleccionan de la lista que consiste en H, alquilo C<sub>1-8</sub>, alcoxi C<sub>1-10</sub> y halógeno,

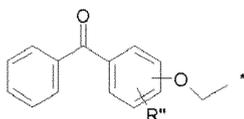
10 en donde E se selecciona entre un enlace sencillo, un grupo de fórmula general -O-Y- y un grupo de fórmula general -w-O(CO)-J-, en donde Y y J se seleccionan del grupo que consiste en alquileo C<sub>1-3</sub> y alcoxi C<sub>1-3</sub> alquileo C<sub>1-3</sub> y en donde w se selecciona del grupo que consiste en alquileo C<sub>1-3</sub>.

2. El compuesto según la reivindicación 1, en donde dicho enlazador G es un residuo de un compuesto polihidroxilado con 3 a 32 grupos hidroxilo.

15 3. El compuesto según la reivindicación 1 o 2, en donde G es un residuo de un compuesto polihidroxilado seleccionado de la lista que consiste en derivados polihidroxilados de poliéteres alifáticos o aromáticos, derivados polihidroxilados de poliésteres, derivados polihidroxilados de poliamidas, derivados polihidroxilados de poliimidas, derivados polihidroxilados de policarbonatos, copolímeros de estireno y alcoholes alílicos, trimetilolpropano, di-trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, así como derivados alcoxilados C<sub>1-3</sub> de los mismos y/o mezclas de los mismos.

20

4. El compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde PI es



5. El compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde: Q es -C(O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-.

25 6. Un compuesto obtenido mediante la reacción de una o más aminas de la fórmula general NHR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> con un compuesto de la fórmula general (IX) siguiente:

25



en donde:

- PI es un derivado de fotoiniciador Norrish de tipo II,

- R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup>:

30 ◦ junto con el N al que se encuentran unidos forman un anillo saturado o aromático de 5-6 elementos opcionalmente fusionado con un fenilo, conteniendo dicho anillo de 5-6 elementos uno o más átomos de carbono, de uno a tres átomo(s) de nitrógeno y hasta un átomo de oxígeno, o

◦ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en:

▪ H,

35

▪ alquilo C<sub>1-30</sub>,

▪ alqueno C<sub>2-30</sub>, y

▪ un anillo saturado o aromático de 5 o 6 elementos que contiene uno o más átomos de carbono, hasta tres átomos de nitrógeno y hasta un átomo de oxígeno, estando dicho anillo sustituido opcionalmente con un alquilo C<sub>1-30</sub> o con un alquilo C<sub>1-30</sub> o con un hidroxilo o con un acilo C<sub>1-6</sub> o fusionado con un fenilo,

5

en donde cada uno de dichos alquilo C<sub>1-30</sub> y alqueno C<sub>2-30</sub> están sustituidos opcionalmente de manera independiente con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de:

• un anillo saturado o aromático de 5-6 elementos que contiene uno o más átomos de carbono, hasta tres átomos de nitrógeno y hasta un átomo de oxígeno,

10

▪ un grupo hidroxilo,

▪ un grupo alcoxi C<sub>1-10</sub>, y

▪ una amina de fórmula -NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, en donde R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H y alquilo C<sub>1-8</sub>,

- M es un grupo que comprende un número z de grupos (met)acrilato igual a por lo menos uno,

15

- G es un enlazador que comprende un número p' de grupos hidroxilo sin reaccionar,

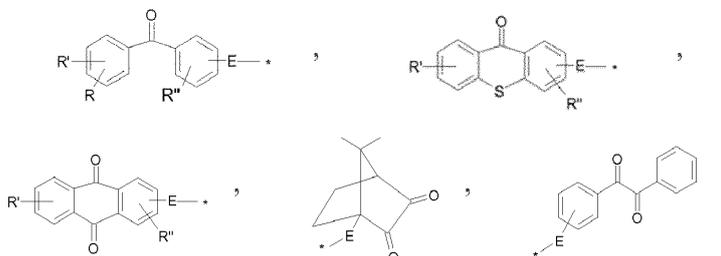
- A es H o CH<sub>3</sub>,

- n es de 1 a 100, y

- m es de 1 a 100,

20

con la condición de que n sea por lo menos 2 en el caso de que M comprenda únicamente un grupo (met)acrilato, en donde el derivado de fotoiniciador Norris de tipo II se selecciona de la lista que consiste en:



en donde "\*" indica el punto de unión de PI en el compuesto,

25

en donde R' se selecciona de la lista que consiste en H y fenilo y en donde el fenilo está sustituido opcionalmente con un grupo R''',

en donde R, R'' y R''' se seleccionan de la lista que consiste en H, alquilo C<sub>1-8</sub>, alcoxi C<sub>1-10</sub> y halógeno,

30

en donde E se selecciona entre un enlace sencillo, un grupo de fórmula general -O-Y- y un grupo de fórmula general -w-O(CO)-J-, en donde Y y J se seleccionan del grupo que consiste en alqueno C<sub>1-3</sub> y alcoxi C<sub>1-3</sub> alqueno C<sub>1-3</sub> y en donde w se selecciona del grupo que consiste en alqueno C<sub>1-3</sub>.

7. El compuesto según la reivindicación 6, en donde la amina NHR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> se selecciona de la lista que consiste en dicocoamina, dietilamina, dietanolamina, dipropilamina, dibutilamina, 2-(metilamino)etanol, 2-metoxietilamina, bis(2-hidroxiopropilamina), dihexilamina, diisopropilamina, 1-metilpiperazina, 4-metilpiperidina, morfolina, piperidina, bis(2-etilhexil)amina, 2-hidroxiopropilamina, N-bencilmetilamina, dipentilamina, 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina, dicitlohexilamina y dioctilamina.

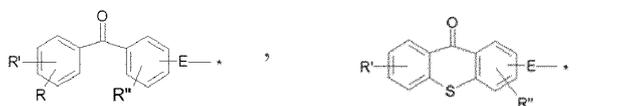
35

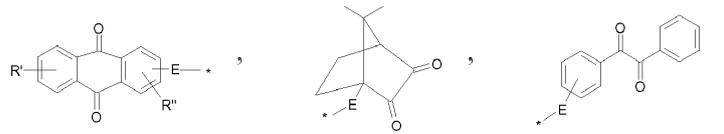
8. El compuesto según la reivindicación 7, en donde la amina NHR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> se selecciona de la lista que consiste en dietilamina, dietanolamina, dipropilamina, dibutilamina, dioctilamina y/o morfolina.

9. El compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde M es el residuo de ácido (met)acrílico, preferentemente de ácido acrílico.

40

10. Una tinta, una composición de recubrimiento o un adhesivo que comprende el compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
11. Un sustrato sobre el cual se ha aplicado la tinta, la composición de recubrimiento o el adhesivo según la reivindicación 10.
- 5 12. Un sustrato según la reivindicación 11, que es un envase para alimentos impreso con la tinta según la reivindicación 10.
13. Un procedimiento para la síntesis de un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende hacer reaccionar:
- 10 a) un derivado de fotoiniciador Norrish de tipo II que porta un grupo reactivo capaz de reaccionar con un grupo hidroxilo, formando un éster,
- b) un enlazador que comprende 3 a 400 grupos hidroxilo,
- c1) un compuesto (met)acrilante que comprende por lo menos un grupo (met)acrilato y por lo menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con un grupo hidroxilo, o
- 15 c2) un enlazador que comprende por lo menos dos grupos reactivos capaces de reaccionar con un hidroxilo, después un compuesto (met)acrilante que comprende por lo menos un grupo (met)acrilato y por lo menos un hidroxilo, y
- d) una amina de fórmula general  $\text{NHR}^6\text{R}^7$  o  $\text{Q}'\text{-NR}^1\text{R}^2$ , en donde Q' comprende un grupo reactivo capaz de reaccionar con un grupo hidroxilo, formando un éster, o una combinación de los mismos,
- en donde  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^7$  independientemente:
- 20 ◦ junto con el N al que se encuentran unidos forman un anillo saturado o aromático de 5-6 elementos opcionalmente fusionado con un fenilo, conteniendo dicho anillo de 5-6 elementos uno o más átomos de carbono, de uno a tres átomo(s) de nitrógeno y hasta un átomo de oxígeno, o
- se seleccionan independientemente del grupo que consiste en:
- 25 ▪ H,
- alquilo  $\text{C}_{1-30}$ ,
- alqueno  $\text{C}_{2-30}$ , y
- un anillo saturado o aromático de 5-6 elementos que contiene uno o más átomos de carbono, hasta tres átomos de nitrógeno y hasta dos átomos de oxígeno,
- estando dicho anillo sustituido opcionalmente con un alquilo  $\text{C}_{1-30}$  o con un alquiloxi  $\text{C}_{1-30}$  o con un hidroxilo o con un aciloxi sustituido con alquilo  $\text{C}_{1-6}$  o fusionado con un fenilo,
- 30 en donde cada uno de dichos alquilo  $\text{C}_{1-30}$  y alqueno  $\text{C}_{2-30}$  se sustituyen opcionalmente de manera independiente con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de:
- 35 • un anillo saturado o aromático de 5 o 6 elementos que contiene uno o más átomos de carbono, hasta tres átomos de nitrógeno y hasta dos átomos de oxígeno,
- un grupo hidroxilo,
- un grupo alcoxi  $\text{C}_{1-10}$ , y
- una amina de fórmula  $\text{-NR}^3\text{R}^4$ , en donde  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H y alquilo  $\text{C}_{1-8}$ ,
- 40 con la condición de que, en el caso de que  $\text{R}^1$  sea un átomo de hidrógeno, el átomo de carbono en  $\text{R}^2$ , unido directamente al nitrógeno debe unirse a por lo menos dos átomos de carbono, en donde el derivado de fotoiniciador Norrish de tipo II se selecciona de la lista que consiste en:





en donde "\*" indica el punto de unión de PI en el compuesto,

en donde R' se selecciona de la lista que consiste en H y fenilo y en donde el fenilo está sustituido opcionalmente con un grupo R",

5 en donde R, R" y R''' se seleccionan de la lista que consiste en H, alquilo C<sub>1-8</sub>, alcoxi C<sub>1-10</sub> y halógeno,

en donde E se selecciona entre un enlace sencillo, un grupo de fórmula general -O-Y- y un grupo de fórmula general -w-O(CO)-J-, en donde Y y J se seleccionan del grupo que consiste en alquileno C<sub>1-3</sub> y alcoxi C<sub>1-3</sub> alquileno C<sub>1-3</sub> y en donde w se selecciona del grupo que consiste en alquileno C<sub>1-3</sub>.

10