

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 683 976**

51 Int. Cl.:

C07C 69/616 (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01)
C07C 67/14 (2006.01)
C07C 69/003 (2006.01)
C07C 69/716 (2006.01)
C07C 69/738 (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.10.2013 PCT/EP2013/071582**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.04.2014 WO14060450**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2013 E 13779551 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2909165**

54 Título: **Fotoiniciadores híbridos**

30 Prioridad:

19.10.2012 US 201261715843 P
19.10.2012 EP 12189152

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.10.2018

73 Titular/es:

IGM GROUP B.V. (100.0%)
Gompenstraat 49
5145 RM Waalwijk, NL

72 Inventor/es:

NESVADBA, PETER;
BIRBAUM, JEAN-LUC;
PILAK, YVONNE;
SPONY, BRUNO y
ZIEGLER, FLORIAN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 683 976 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

Fotoiniciadores híbridos

Un objeto de la presente invención son nuevos fotoiniciadores híbridos y su uso para polimerización (curado) de composiciones polimerizables por radicales accionadas por radiación electromagnética o de partículas.

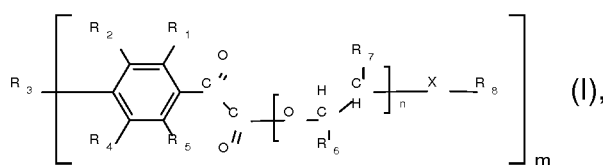
5 El curado por radiación de una gran diversidad de composiciones polimerizables por radicales es una técnica bien conocida.

Los ésteres de ácido fenilgloxílico y compuestos de α -hidroxi son fotoiniciadores bien conocidos, como se desvela, por ejemplo, en los documentos EP956280, US4496447 o US4318791.

10 Las crecientes preocupaciones sobre aspectos de salud y medioambientales de productos químicos requieren el reemplazo de fotoiniciadores volátiles por unos nuevos que tengan una menor volatilidad y mayor actividad.

Ahora, los inventores han descubierto que las combinaciones moleculares hasta ahora desconocidas de compuestos de ácido fenilgloxílico con fotoiniciadores de α -hidroxicetona representan nuevos fotoiniciadores altamente eficientes con baja volatilidad y excelentes propiedades de curado.

Por lo tanto, un objeto de la invención son compuestos de la fórmula (I)



15

en la que

m es 1;

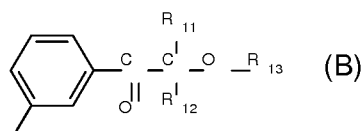
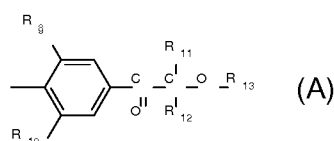
R₁, R₂, R₄ y R₅ independientemente unos de otros son hidrógeno, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₇, fenilo, alcoxi C₁-C₄, cicloalcoxi C₅-C₇ o fenoxi;

20 **R₃**, **si m es 1**, tiene uno de los significados como se han dado anteriormente para R₁, R₂, R₄ y R₅;

R₆ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄;

R₇ es hidrógeno y si R₆ es hidrógeno, entonces R₇ puede ser adicionalmente alquilo C₁-C₄;

R₈ es el grupo A o B



25 **X** es O, O-CH₂- u -O(CHR₁₄)-;

n es 0-10; **con la condición de que**

(i) **si n es 0**, y **X** es O, entonces **R₈** es un grupo A;

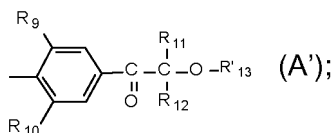
(ii) **si n es distinto de 0**, entonces **X** es O y **R₈** es el grupo A;

30 **R₉** y **R₁₀** independientemente unos de otros son hidrógeno o alquilo C₁-C₄;

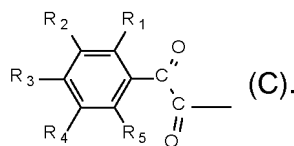
R₁₁ y **R₁₂** independientemente unos de otros son alquilo C₁-C₄ o forman junto con el átomo de C al que están unidos un anillo carbocíclico saturado de 5 a 7 miembros;

R₁₃ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₇, 2-tetrahidropiranilo o Si(alquilo C₁-C₄)₃;

R₁₄ es un grupo A'



y
R'₁₃ tiene uno de los significados que se han dado para R₁₃ o es el grupo C



5 *alquilo C₁-C₄* es lineal o ramificado. Algunos ejemplos son metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, en particular metilo.

cicloalquilo C₅-C₇ es por ejemplo ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, especialmente ciclopentilo y ciclohexilo, preferentemente ciclohexilo.

alcoxi C₁-C₄ es lineal o ramificado y es metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butiloxi, sec-butiloxi, iso-butiloxi o terc-butiloxi, en particular metoxi.

10 *cicloalcoxi C₅-C₇*

R₁, R₂, R₄ y R₅ por ejemplo, independientemente el uno del otro, son hidrógeno, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₇, alcoxi C₁-C₄ o cicloalcoxi C₅-C₇;

o R₁, R₂, R₄ y R₅ por ejemplo, independientemente el uno del otro, son hidrógeno, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₇ o fenilo;

15 o R₁, R₂, R₄ y R₅ por ejemplo, independientemente el uno del otro, son hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₅-C₇;

o R₁, R₂, R₄ y R₅ por ejemplo, independientemente el uno del otro, son hidrógeno o alquilo C₁-C₄, en particular hidrógeno.

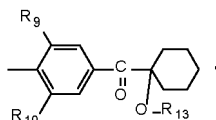
Las preferencias y ejemplos para R₃, si m es 1, son como se han dado anteriormente para R₁, R₂, R₄ y R₅;

20 R₉ y R₁₀ independientemente unos de otros son hidrógeno o alquilo C₁-C₄, en particular hidrógeno.

R₁₁ y R₁₂ independientemente unos de otros son alquilo C₁-C₄ o forman junto con el átomo de C al que están unidos un anillo carbocíclico saturado de 5 a 7 miembros.

En particular R₁₁ y R₁₂ son alquilo C₁-C₄.

25 Si R₁₁ y R₁₂ junto con el átomo de C al que están unidos forman un anillo carbocíclico saturado de 5 a 7 miembros, estos, junto con el átomo de C al que están unidos, forman un anillo ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo, preferentemente un anillo ciclohexilo, dando lugar, por ejemplo, a estructuras como



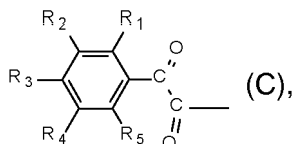
R₁₃ por ejemplo es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₇ o 2-tetrahidropiraniolo;

o R₁₃ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₇ o 2-tetrahidropiraniolo;

30 o R₁₃ por ejemplo es hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₅-C₇.

o R₁₃ es por ejemplo hidrógeno o, preferentemente hidrógeno.

Las preferencias para R'₁₃, como que tiene uno de los significados que se han dado para R₁₃, son como se han definido anteriormente para R₁₃. R'₁₃ es por ejemplo hidrógeno o un grupo C



35 en particular hidrógeno.

m es 1.

Son de interés particular compuestos de la fórmula I, en la que m es 1.

Son compuestos preferidos de la fórmula I, en la que m es 1;

R₁, **R₂**, **R₄** y **R₅** son hidrógeno;

40 **R₃** tiene uno de los significados que se han dado anteriormente para R₁, R₂, R₄ y R₅;

R₆ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄;

R₇ es hidrógeno,
R₈ es el grupo A o B
X es O, O-CH₂- u -O(CHR₁₄)-;
n es 0 o 1;

5 **con la condición de que**

- (i) si *n* es 0, y *X* es O, entonces *R₈* es un grupo A;
- (ii) si *n* es distinto de 0, entonces *X* es O y *R₈* es el grupo A;

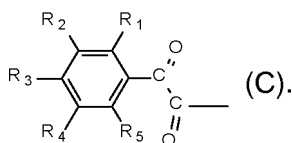
R₉ y **R₁₀** son hidrógeno o alquilo C₁-C₄;

R₁₁ y **R₁₂** son alquilo C₁-C₄;

10 **R₁₃** es hidrógeno,

R₁₄ es un grupo A'; y

R'₁₃ tiene uno de los significados que se han dado para R₁₃ o es el grupo C



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

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

20 La expresión "opcionalmente sustituido" significa, que el radical al que se refiere están tanto sin sustituir como sustituido.

25 A lo largo de la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones que la siguen, a no ser que el contexto requiera lo contrario, la palabra "comprenden", o variaciones, tales como "comprende" o "que comprende", se entenderá que implica la inclusión de un número entero o etapa o grupo de números enteros o etapas establecidos, pero no la exclusión de ningún otro número entero o etapa o grupo de números enteros o etapas. El término "(met)acrilato" en el contexto de la presente solicitud pretende referirse al acrilato así como al metacrilato correspondiente.

Las *preferencias* indicadas anteriormente para los compuestos de acuerdo con la presente invención en el contexto de esta invención están destinadas a referirse a todas las categorías de las reivindicaciones, es decir, también a las reivindicaciones de composiciones, uso, proceso.

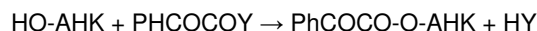
30 Debe apreciarse que esta invención no está limitada a compuestos particulares, configuraciones, etapas de métodos, sustratos y materiales desvelados en el presente documento puesto que tales compuestos, configuraciones, etapas de métodos, sustratos y materiales pueden variar de algún modo. También debe entenderse que la terminología empleada en el presente documento se usa para el propósito de describir realizaciones particulares únicamente y no pretende ser limitante puesto que el ámbito de la presente invención está limitado únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

35 Debe destacarse que, como se usa en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen referentes plurales a menos que el contexto dicte claramente lo contrario.

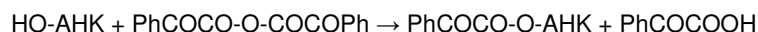
Si no se define nada más, cualquiera de los términos y terminología científica usados en el presente documento pretenden tener los significados entendidos comúnmente por los expertos en la materia a la que pertenece la presente invención.

40 Los compuestos de la presente invención pueden prepararse por varios métodos.

Una posibilidad es la acilación de la α-hidroxiketona funcionalizada con OH (HO-AHK) con derivados adecuados de ácido fenilgloxílico opcionalmente sustituido (PhCOCOY o PhCOCO-O-COCOPh) de acuerdo con



donde Y representa Cl o Br) o



Por ejemplo, la acilación puede realizarse con el cloruro, bromuro (Y) o anhídrido del ácido fenilgloxílico. También pueden usarse anhídridos mixtos del ácido fenilgloxílico, por ejemplo con ácido píválico o ácido metanosulfónico.

5 La adición de una base inorgánica u orgánica adecuada para neutralizar el ácido liberado H-Y puede facilitar la reacción. Son ejemplos no limitantes, NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, Ca(OH)₂, trietilamina o piridina.

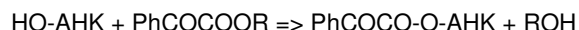
Desde un punto de vista del proceso, puede ser ventajoso usar una base que forme con el ácido HY una sal líquida, denominada líquido iónico. Un ejemplo no limitante de tal base es, por ejemplo, 1-metilimidazol.

10 La reacción se realiza sin disolvente o en un disolvente adecuado. Puede usarse un exceso de la base de amina como disolvente o, por ejemplo, puede usarse una mezcla de disolventes como tolueno, acetato de etilo, diclorometano, clorobenceno, t-butil-metiléter, simplemente por nombrar unos pocos ejemplos. La reacción también puede ejecutarse en un sistema bifásico que consiste en agua y un disolvente que no sea miscible con agua. La adición de un catalizador de transferencia de fases, por ejemplo una sal de amonio o fosfonio puede ser beneficiosa en este caso. La temperatura de la reacción se indica por la reactividad del HO-AHK empleado y el derivado de ácido fenilgloxílico, disolvente y base y puede variar en un amplio intervalo, por ejemplo de -50 a 150 °C, típicamente de 0 a 100 °C.

También puede usarse la esterificación del ácido fenilgloxílico libre con el HO-AHK, un catalizador ácido, tal como por ejemplo H₂SO₄, HCl o ácido p-toluenosulfónico acelerará la reacción. La retirada de agua de la reacción ejecutando la reacción a presión reducida o con la ayuda de un agente adicional adecuado, por ejemplo tolueno, benceno o ciclohexano también acelerará la reacción y aumentará el rendimiento.

20 La reacción entre el ácido fenilgloxílico libre HO-AHK también puede conseguirse con la ayuda de reactivos de deshidratación adecuados, por ejemplo con carbodiimidas, tales como dicitohexilcarbodiimida.

Otro método más para la preparación de los compuestos de la invención es la transesterificación de ésteres de ácido fenilgloxílico PhCOCOOR con el derivado de HO-AHK de acuerdo con

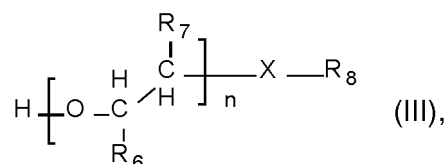


25 donde R representa por ejemplo alquilo C₁-C₄, por ejemplo metilo o etilo.

30 Pueden usarse diversos ésteres de ácido fenilgloxílico PhCOCOOR, por ejemplo el metil o etiléter o diéter con dietilenglicol (disponible con el nombre comercial Irgacure®754 de BASF). Típicamente, la reacción de transesterificación estará catalizada. Puede usarse una diversidad de catalizadores de transesterificación, algunos ejemplos no limitantes son alcoholatos o carboxilatos de metales alcalinos, amida de litio, compuestos de organoestaño, tales como dilaurato de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño u oxalato de estaño (II), acetnilacetato de circonio (IV), vanadilo, hierro (III), cobre (II), vanadio (III) o manganeso (II), nitrato de tiamina, lactato de aluminio, zeolitas, intercambiadores iónicos. La retirada de alcohol de la reacción ROH ejecutando la reacción a presión reducida o con la ayuda de un agente adicional adecuado, por ejemplo tolueno, benceno, ciclohexano, octano o decano también acelerará la reacción y aumentará el rendimiento.

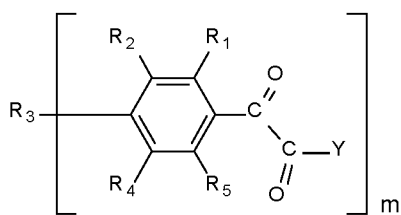
35 Puede usarse en exceso tanto el derivado de HO-AHK como el éster de ácido fenilgloxílico. El exceso del reactivo respectivo puede retirarse después de la reacción, por ejemplo por destilación o cristalización. Sin embargo, también puede dejarse en la mezcla de reacción que después puede usarse como iniciador de la polimerización directamente como "producto por proceso".

40 También es un objeto de la invención un proceso para la preparación de compuestos de la fórmula I como se define en la reivindicación 1, en el que una α-hidroxicetona funcionalizada con OH de la fórmula III

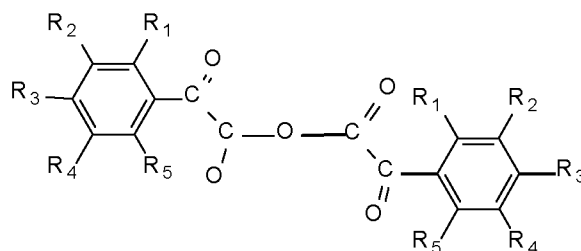


en la que

X, **n**, **R₆** y **R₇** son como se definen en la reivindicación 1, se acila con ácido fenilgloxílico o un derivado de un ácido fenilgloxílico de la fórmula IVa o IVb



(IVa)



(IVb)

en la que

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y m son como se definen en la reivindicación 1 y

Y es OH, Cl o Br,

5 opcionalmente en presencia de una base.

De acuerdo con la invención, los compuestos de la fórmula I pueden usarse como fotoiniciadores para la fotopolimerización de compuestos etilénicamente insaturados.

La invención por tanto también se refiere a composiciones fotopolimerizables que comprenden

- 10 (A) al menos un compuesto fotopolimerizable etilénicamente insaturado y
(B) al menos un fotoiniciador de la fórmula I como se ha definido anteriormente.

La composición puede comprender adicionalmente al componente (B) al menos un fotoiniciador adicional (C) y/o coiniciadores adicionales (D) y/u otros aditivos. En otras palabras, la composición comprende los componentes (A) y (B) y un componente *seleccionado entre el grupo que consiste en* fotoiniciadores adicionales (C) y otros aditivos (habituales) (D).

- 15 Los compuestos insaturados (A) contienen por ejemplo uno o más dobles enlaces olefínicos. Estos son de bajo peso molecular (monoméricos) o de un peso molecular superior (oligoméricos).

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

Algunos ejemplos de monómeros que contienen dos o más dobles enlaces son los diacrilatos de etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, hexametilenglicol o de bisfenol A, y 4,4'-bis(2-acril-oiloxietoxi)difenilpropano, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato o tetraacrilato de pentanoeritrol, acrilato de vinilo, divinilbenceno, succinato de divinilo, ftalato de dialilo, fosfato de trialilo, isocianurato de trialilo o isocianurato de tris(2-acriloiletilo).

Son ejemplos adicionales de ésteres adecuados:

ésteres de diacrilato, tales como diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDA), diacrilato de etilenglicol, diacrilato de propilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de hexametilenglicol y diacrilato de bisfenol A, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetiloletano, trimetacrilato

de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetiloletano, dimetacrilato de tetrametilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de dipentaeritritol, triacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de dipentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol, hexaacrilato de dipentaeritritol, octaacrilato de tripentaeritritol, dimetacrilato de pentaeritritol, 5 trimetacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de dipentaeritritol, tetrametacrilato de dipentaeritritol, octametacrilato de tripentaeritritol, diitaconato de pentaeritritol, trisitaconato de dipentaeritritol, pentaitaconato de dipentaeritritol, hexaitaconato de dipentaeritritol, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butanodiol, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, diitaconato de 1,4-butanodiol, triacrilato de sorbitol, tetraacrilato de sorbitol, triacrilato modificado con pentaeritritol, tetrametacrilato de sorbitol, pentaacrilato de sorbitol, hexaacrilato de sorbitol, acrilatos y metacrilatos de 10 oligoéster, di- y triacrilato de glicerol, diacrilato de 1,4-ciclohexano, bisacrilatos y bismetacrilatos de polietilenglicol que tienen pesos moleculares de 200 a 1500, o mezclas de los mismos.

También se usan con frecuencia ésteres de ácido acrílico de alcoholes alcoxlados, por ejemplo triacrilato de etoxilato de glicerol, triacrilato de propoxilato de glicerol, triacrilato de etoxilato de trimetilolpropano, triacrilato de propoxilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de etoxilato de pentaeritritol, triacrilato de propoxilato de pentaeritritol, 15 tetraacrilato de propoxilato de pentaeritritol, diacrilato de etoxilato de neopentil glicol, diacrilato de propoxilato de neopentil glicol.

Algunos ejemplos de compuestos insaturados de un peso molecular mayor (oligómeros, prepolímeros) son ésteres de ácidos carboxílicos mono- o poli-funcionales etilénicamente insaturados y polioles o poliepóxidos, y polímeros que 20 tienen grupos etilénicamente insaturados en la cadena o en grupos laterales tales como, por ejemplo, poliésteres insaturados, poliamidas y poliuretanos y copolímeros de los mismos, resinas alquídicas, copolímeros de polibutadieno y butadieno, copolímeros de poliisopreno e isopreno, polímeros y copolímeros que tienen grupos (met)acrílicos en cadenas laterales, y también mezclas de uno o más de tales polímeros.

Algunos ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados mono- o poli-funcionales adecuados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido cinámico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácidos grasos 25 insaturados, tales como ácido linolenico o ácido oleico. Se prefieren ácido acrílico y metacrílico.

Sin embargo, también pueden usarse ácidos di- o poli-carboxílicos saturados en mezcla con ácidos carboxílicos insaturados. Los ejemplos de ácidos di- o poli-carboxílicos saturados adecuados incluyen, por ejemplo, ácido tetracloroftálico, ácido tetrabromoftálico, anhídrido ftálico, ácido adípico, ácido tetrahidroftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido heptanodicarboxílico, ácido sebáico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido 30 hexahidroftálico, etc.

Como polioles, son adecuados polioles aromáticos y especialmente alifáticos y cicloalifáticos. Algunos ejemplos de polioles aromáticos son hidroquinona, 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-di(4-hidroxifenil)propano, y también novolaks y resoles. Algunos ejemplos de poliepóxidos son aquellos basados en los polioles mencionados, especialmente 35 polioles aromáticos y epíclorohidrina. También son adecuados como polioles, polímeros y copolímeros que contienen grupos hidroxilo en la cadena de polímero o en grupos laterales tales como, por ejemplo, alcohol polivinílico y copolímeros de los mismos o hidroxialquil ésteres de ácido polimetacrílico o copolímeros de los mismos. Son polioles adecuados adicionales, oligoésteres que tienen grupos terminales de hidroxilo.

Algunos ejemplos de polioles alifáticos y cicloalifáticos son alquilenodiolos que tienen preferentemente de 2 a 12 40 átomos de carbono, tales como etilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, 1,2, 1,3- o 1,4-butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, octanodiol, dodecanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicoles que tienen pesos moleculares preferentemente de 200 a 1500, 1,3-ciclopentanodiol, 1,2, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-dihidroximetil-ciclohexano, glicerol, tris(β -hidroxietil)amina, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y sorbitol.

Los polioles pueden estar parcialmente o totalmente esterificados con uno o más ácidos carboxílicos insaturados 45 diferentes, siendo posible modificar los grupos hidroxilo libres en ésteres parciales, por ejemplo eterificados o esterificados con otros ácidos carboxílicos.

Algunos ejemplos de poliuretanos son aquellos compuestos de diisocianatos saturados y dioles insaturados o diisocianatos insaturados y dioles saturados.

Se da preferencia a epoxi ésteres (met)acrilados, poliésteres (met)acrilados, poliésteres que portan grupos vinilo, poliuretanos (met)acrilados, poliéteres (met)acrilados y polioles, en particular a los componentes acrilados 50 correspondientes.

También son componentes adecuados (A) acrilatos que han sido modificados por reacción con aminas primarias o secundarias, como se describe, por ejemplo, en el documento US3844916, en el documento EP280222, en el documento US5482649 o en el documento US5734002. Tales acrilatos modificados con amina también se denominan acrilatos de amina. Pueden obtenerse acrilatos de amina, por ejemplo, con el nombre EBECRYL 80,

EBECRYL 81, EBECRYL 83, EBECRYL 7100 de UCB Chemicals, con el nombre Laromer PO 83F, Laromer PO 84F, Laromer PO 94F de BASF, con el nombre PHOTOMER 4775 F, PHOTOMER 4967 F de Cognis o con el nombre CN501, CN503, CN550 de Cray Valley y GENOMER 5275 de Rahn.

5 También pueden usarse en la formulación algunos aglutinantes de acrilato especialmente diseñados para aplicaciones de sustancias escasamente extraíbles y de olor. Tales resinas están disponibles en el mercado por ejemplo con el nombre comercial de resinas Ebecryl LEO.

10 Además, pueden utilizarse composiciones curables por UV catiónicamente como parte del componente (A) para curados de UV *catiónico híbrido/radical*. Tales sistemas comprenden típicamente epóxidos alifáticos y/o aromáticos, al menos un poliol o polivinil poliol u oxetano y también al menos un fotoiniciador que genera cationes. Los epóxidos, polioles y polivinil polioles mencionados son conocidos en la técnica y están disponibles en el mercado. Los fotoiniciadores utilizados habitualmente son sales yodonio y sulfonio como se describen, por ejemplo, en el documento US6306555. Además, pueden añadirse compuestos etilénicamente insaturados a las composiciones curables por UV catiónicamente mencionadas.

15 También es posible añadir disolventes i agua a las composiciones usadas en el proceso de acuerdo con la invención. Son disolventes adecuados, disolventes que son conocidos para el experto en la materia y son convencionales especialmente en tecnología de recubrimiento superficial. Son ejemplos diversos disolventes orgánicos, tales como, por ejemplo, cetonas, por ejemplo metil etil cetona, ciclohexanona; hidrocarburos aromáticos, por ejemplo tolueno, xileno o tetrametilbenceno; éteres de glicol, por ejemplo monoetil éter de dietilenglicol, dietil éter de dipropilenglicol; ésteres, por ejemplo acetato de etilo; hidrocarburos alifáticos, por ejemplo hexano, octano, decano; o disolventes de petróleo, por ejemplo éter de petróleo.

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

25 Tales dispersiones de prepolímero acuoso curables por radiación pueden obtenerse comercialmente en muchas variaciones. Estas deben entenderse como una dispersión que consiste en agua y al menos un prepolímero dispersado en la misma. La concentración del agua en tales sistemas es, por ejemplo, del 5 al 80 % en peso, especialmente del 30 al 60 % en peso. El prepolímero o mezcla de prepolímero curable por radiación está presente en concentraciones de, por ejemplo, del 95 al 20 % en peso, especialmente del 70 al 40 % en peso. La suma de los porcentajes indicados para agua y prepolímero en esas composiciones es en cada caso 100; los auxiliares y aditivos, que están presentes en cantidades variables dependiendo del uso pretendido, son adicionales a los mismos.

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

35 Se usan, por ejemplo, poliésteres que contienen dobles enlaces C-C polimerizables y que tienen un índice de acidez de como mucho 10, poliéteres que contienen dobles enlaces C-C polimerizables, productos de reacción que contienen un grupo hidroxilo de un poliepóxido que contiene al menos dos grupos epóxido por molécula con al menos un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado, (met)acrilatos de poliuretano y también copolímeros acrílicos que contienen radicales acrílicos α,β -etilénicamente insaturados como se describe, por ejemplo, en el documento EP012339. También pueden usarse mezclas de esos prepolímeros. También son adecuados, por ejemplo, los prepolímeros polimerizables descritos en el documento EP033896, que son aductos de tioéter de prepolímeros polimerizables que tienen un peso molecular promedio de al menos 600, un contenido de grupo carboxilo de 0,2 a 15 % y un contenido de 0,01 a 0,8 mol de dobles enlaces C-C polimerizables por 100 g de prepolímero. Otras dispersiones acuosas adecuadas basadas en productos de polimerización de alquil éster de ácido (met)acrílico particulares se describen en el documento EP041125; pueden encontrarse prepolímeros curables por radiación, dispensables en agua adecuados obtenidos a partir de acrilatos de uretano, por ejemplo, en el documento DE2936039.

50 Los compuestos fotopolimerizables (A) se usan individualmente o en cualquier mezcla deseada.

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

orgánicos, adhesión a sustratos y sensibilidad a oxígeno.

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

Los compuestos insaturados también pueden usarse en mezcla con componentes formadores de película no fotopolimerizables. Los últimos son, por ejemplo, polímeros de secado físico o soluciones de los mismos en disolventes orgánicos, por ejemplo nitrocelulosa o acetobutirato de celulosa, pero también pueden ser resinas químicamente o térmicamente curables, por ejemplo poliisocianatos, poliepóxidos o resinas de melamina. Debe entenderse que las resinas de melamina no incluyen únicamente productos de condensación de melamina (= 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina) si no también aquellas derivadas de melamina. En general, el aglutinante es un aglutinante formador de película basado en una resina termoplástica o termocurable, principalmente una resina termocurable. Son ejemplos del mismo, resinas alquídicas, acrílicas, de poliéster, de fenol, de melamina, de epoxi y de poliuretano y mezclas de las mismas. El uso concomitante de resinas curables térmicamente es de importancia para su uso en sistemas llamados híbridos, que están fotopolimerizados y también reticulados térmicamente.

El componente (A) también puede comprender aglutinantes formadores de película basados en una resina termoplástica o termocurable, principalmente una resina termocurable. Son ejemplos del mismo, resinas alquídicas, acrílicas, de poliéster, de fenol, de melamina, de epoxi y de poliuretano y mezclas de las mismas. Se describen ejemplos del mismo en, por ejemplo, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Ed., Vol. A18, pág. 368-426, VCH, Weinheim 1991.

El aglutinante puede ser un aglutinante que cura por completo a temperaturas frías o calientes, para lo cual puede ser ventajosa la adición de un catalizador de curado. Se describen catalizadores adecuados que aceleran el curado completo del aglutinante en, por ejemplo, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A18, p. 469, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991. Los documentos WO99/03930; WO2000/010974 y WO2000/020517 describen aglutinantes modificados con maleimida. Los aglutinantes modificados de maleimida de esa clase pueden del mismo modo estar presentes en la composición fotocurable de la presente invención.

Son ejemplos de aglutinantes:

1. recubrimientos superficiales basados en resinas alquídicas, de acrilato, de poliéster, de epoxi o melamina reticulables en frío o en caliente o mezclas de tales resinas, opcionalmente con la adición de un catalizador de curado;
2. composiciones de recubrimiento superficial de poliuretano de dos componentes basadas en resinas de acrilato, poliéster o poliéter que contienen grupos hidroxilo e isocianatos alifáticos o aromáticos, isocianuratos o poliisocianatos;
3. composiciones de recubrimiento superficial de poliuretano de dos componentes basadas en resinas de acrilato, poliéster o poliéter que contienen grupos tiol e isocianatos alifáticos o aromáticos, isocianuratos o poliisocianatos;
4. composiciones de recubrimiento superficial de poliuretano de un solo componente basadas en isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos bloqueados, que se desbloquean durante la cocción; opcionalmente, también es posible la adición de resinas de melamina;
5. composiciones de recubrimiento superficial de poliuretano de un solo componente basadas en uretanos o poliuretanos alifáticos o aromáticos y resinas de acrilato, poliéster o poliéter que contienen grupos hidroxilo;
6. composiciones de recubrimiento superficial de poliuretano de un solo componente basadas en uretano acrilatos o poliuretano acrilatos alifáticos o aromáticos que tienen grupos de amina libre en la estructura de uretano, y resinas de melamina o resinas de poliéter, opcionalmente con la adición de un catalizador de curado;
7. composiciones de recubrimiento superficial de dos componentes basadas en (poli)cetiminas e isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;
8. composiciones de recubrimiento superficial de dos componentes basadas en (poli)cetiminas y una resina de acrilato insaturada o una resina de poliactetoacetato o un éster metílico de metacrilamidoglicolato;
9. composiciones de recubrimiento superficial de dos componentes basadas en poliepóxidos y poliacrilatos que contienen grupos carboxilo o amino;
10. composiciones de recubrimiento superficial de dos componentes basadas en resinas de acrilato que contienen grupos anhídridos y un componente de polihidroxi o poliamino;
11. composiciones de recubrimiento superficial de dos componentes basadas en poliepóxidos y anhídridos que

contienen acrilato;

12. composiciones de recubrimiento superficial de dos componentes basadas en (poli)oxazolinas y resinas de acrilato que contienen grupos anhídridos o resinas de acrilato insaturadas o isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;

5 13. composiciones de recubrimiento superficial de dos componentes basadas en (poli)acrilatos y (poli)malonatos insaturados;

14. composiciones de recubrimiento superficial de poliacrilato termoplásticas basadas en resinas de acrilato termoplásticas o resinas de acrilato extrínsecamente reticulantes, en combinación con resinas de melamina eterificada;

10 15. sistemas de recubrimiento superficial, especialmente recubrimientos transparentes, basados en isocianatos bloqueados con malonato con resinas de melamina (por ejemplo, hexametoximetil melamina) como reticuladores (catalizados por ácido);

16. sistemas curables por UV basados en acrilatos de uretano oligomérico y/o acrilatos de acilato, opcionalmente con la adición de otros oligómeros o monómeros;

15 17. sistemas de curado dual, que se curan en primer lugar térmicamente y después se curan con UV, o *vice versa*, en los que los constituyentes de la composición de recubrimiento superficial contienen dobles enlaces que pueden prepararse para que reaccionen mediante luz UV y fotoiniciadores y/o mediante curado por haz de electrones.

20 Pueden usarse como aglutinante sistemas tanto del componente 1 (1C) como del componente 2 (2C). Se describen ejemplos de tales sistemas en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A18, Paints and Coatings, página 404-407, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1991).

La composición puede optimizarse modificando específicamente la formulación, por ejemplo variando la proporción de aglutinante/reticulador. La persona experta en la técnica de recubrimiento o tecnología de tintas estará familiarizada con tales medidas.

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

Además del fotoiniciador, las mezclas fotopolimerizables pueden comprender diversos aditivos (D). Son ejemplos de los mismos, inhibidores térmicos, que están destinados a prevenir la polimerización prematura, por ejemplo 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidin-1-oxilo (4-hidroxi-TEMPO) y derivados del mismo, por ejemplo radicales de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxil-4-il)-decanodioato o polialquil-piperidin-N-oxilo, 3-aril-benzofuran-2-ona y derivados de los mismos, por ejemplo 5,7-di-terc-butil-3-fenil-3H-benzofuran-2-ona (como se describe en, por ejemplo, el documento WO01/42313), hidroquinona, derivados de hidroquinona, p-metoxifenol, β-naftol o fenoles impedidos estéricamente, por ejemplo 2,6-di(terc-butil)-p-cresol. Para aumentar la estabilidad al almacenaje en la oscuridad es posible usar, por ejemplo, compuestos de cobre, tales como naftenato, estearato u octoato de cobre, compuestos de fósforo, por ejemplo trifenilfosfina, tributilfosfina, fosfito de trietilo, fosfito de trifenilo o fosfito de tribencilo, compuestos de amonio cuaternario, por ejemplo cloruro de tetrametilamonio o cloruro de trimetilbencilamonio, o derivados de hidroxilamina, por ejemplo N-dietilhidroxilamina. Para el propósito de excluir el oxígeno atmosférico durante la polimerización, es posible añadir parafina o sustancias de tipo cera similares que, siendo insolubles en el polímero, se desplazan a la superficie al comienzo de la polimerización y forman una capa superficial transparente que previene que entre el aire. Es igualmente posible la aplicación de una capa que sea impermeable al oxígeno.

Como estabilizadores de luz es posible añadir absorbentes de UV, por ejemplo los del tipo hidroxifenilbenzotriazol, hidroxifenilbenzofenona, amida del ácido oxálico o hidroxifenil-s-triazina. Tales compuestos pueden utilizarse por sí solos o en forma de mezclas, con o sin el uso de aminas impedidas estéricamente (HALS). Tales compuestos son ampliamente conocidos para la persona experta en la materia.

45 Se desvelan ejemplos de tales absorbentes de UV y estabilizadores de luz en el documento WO04/074328, página 12, línea 9 a página 14, línea 23. Además, pueden usarse aditivos que son habituales en la técnica, tales como, por ejemplo, antiestáticos, mejoradores del flujo y promotores de adherencia.

Algunos aditivos adicionales que pueden incluirse en las dispersiones de prepolímero curables por radiación son auxiliares de dispersión, emulsionantes, antioxidantes, estabilizadores de luz, colorantes, pigmentos, cargas, por ejemplo talco, yeso, ácido silícico, rutilo, negro de carbono, óxido de zinc, óxidos de hierro, aceleradores de reacción, agentes niveladores, lubricantes, agentes humectantes, espesantes, agentes de aplanamiento, antiespumantes y otros auxiliares habituales en la tecnología de pinturas. Son auxiliares de dispersión adecuados, compuestos orgánicos solubles en agua que son de alta masa molecular y contienen grupos polares, siendo ejemplos alcoholes de polivinilo, polivinilpirrolidona o éteres de celulosa. Algunos emulsionantes que pueden utilizarse son emulsionantes no iónicos y, si se desea, también emulsionantes iónicos.

De acuerdo con la invención, si la formulación comprende un aglutinante, pueden añadirse adicionalmente catalizadores de curado o secado térmico a la formulación como aditivos adicionales (D). Algunos catalizadores de

secado posibles, o catalizadores de curado térmico, son, por ejemplo, compuestos de metales orgánicos, aminas o/y fosfinas. Algunos compuestos de metales orgánicos son, por ejemplo, carboxilatos de metales, especialmente los de los metales Pb, Mn, Hf, Ce, Co, Zn, Zr, Bi o Cu, o quelatos de metales, especialmente los de los metales Hf, Al, Bi, Zn, Ti o Zr, o compuestos organometálicos, tales como, por ejemplo, compuestos de organoestaño. Son ejemplos de carboxilatos de metales, estearatos de Pb, Mn, Bi o Zn, los octoatos de Co, Zn, Bi o Cu, los naftenatos de Mn y Co o los linoleatos o talatos correspondientes (aceite lubricante, que contiene ácidos de colofonia, ácidos oleicos y linoleicos). Son ejemplos de quelatos metálicos, los quelatos de aluminio, titanio o circonio de acetil acetona, acetato de etilacetilo, salicilaldehído, salicilaldoxima, o-hidroxiacetofenona o acetato de etil-trifluoroacetilo y los alcóxidos de esos metales. Son ejemplos de compuestos de organoestaño, óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño y dioctoato de dibutilestaño. Son ejemplos de aminas, especialmente aminas terciarias, tales como, por ejemplo, tributilamina, trietanolamina, N-metildietanolamina, N-dimetiletanolamina, N-etilmorfolina, N-metilmorfolina y diazabicyclooctano (trietilendiamina) y las sales de las mismas. Son ejemplos adicionales, sales de amonio cuaternario, tales como, por ejemplo, cloruro de trimetilbencilamonio. También es posible utilizar fosfinas, tales como, por ejemplo, trifenilfosfina, como catalizadores de curado. También se describen catalizadores adecuados en, por ejemplo, J. Bielemann, Lackadditive, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1998, páginas 244-247. Algunos ejemplos son ácidos carboxílicos, tales como, por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico, ácido dodecylbencenosulfónico, ácido dinonilnaftalenosulfónico y ácido dinonilnaftalenodisulfónico. También pueden usarse, por ejemplo, ácidos sulfónicos latentes o bloqueados, siendo posible que el bloqueo del ácido sea iónico o no iónico.

Tales catalizadores se usan en concentraciones habituales en la técnica y conocidas para la persona experta.

Para acelerar la fotopolimerización, pueden añadirse aminas como aditivos adicionales (D), especialmente aminas terciarias, por ejemplo tributilamina, trietanolamina, éster etílico del ácido p-dimetilaminobenzoico, cetona de Michler, N-metil-dietanolamina, N-dimetiletanolamina, N-etilmorfolina, N-metilmorfolina, diazabicyclooctano (trietilendiamina), 18-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4,3,0]-non-5-eno (DBN) y sales de las mismas. Son ejemplos adicionales, sales de amonio cuaternario, por ejemplo cloruro de trimetilbencilamonio. La acción de las aminas puede reforzarse añadiendo cetonas aromáticas del tipo benzofenona o tioxantona. Algunas aminas que son adecuadas como agentes capturadores de oxígeno son, por ejemplo, N,N-dialquilanilinas como se describen en el documento EP339841. Algunos aceleradores, co iniciadores y auto-oxidantes son tioles, tioéteres, disulfuros y fosfinas como se describe en, por ejemplo, los documentos EP438123 y GB2180358.

También es posible que los reactivos de transferencia de cadena habituales en la técnica se añadan a las composiciones de acuerdo con la invención. Algunos ejemplos son mercaptanos, aminas y benzotiazol.

También puede acelerarse la fotopolimerización mediante adición, como aditivos adicionales (D), de fotosensibilizadores, que desplazan o amplían la sensibilidad espectral. Estos incluyen especialmente compuestos de carbonilo aromáticos, tales como, por ejemplo, derivados de benzofenona, derivados de tioxantona, incluyendo especialmente dietil-, isopropil-tioxantona, derivados de antraquinona y derivados de 3-acilcoumarina, terfenilos, estiril cetonas y 3-(aróilmetileno)-tiazolinas, alcanforquinona y también eosina, rodamina y colorantes de eritrosina.

Las aminas mencionadas anteriormente, por ejemplo, también pueden considerarse fotosensibilizadores. Algunos ejemplos de compuestos sensibilizadores adecuados (D) se desvelan en el documento WO06/008251, página 36, línea 30 a página 38, línea 8. Por lo tanto, también es un objeto de la invención una composición fotopolimerizable como se ha descrito anteriormente, como aditivo adicional (D) que comprende un fotosensibilizador.

El proceso de curado, especialmente de composiciones de pigmentado (por ejemplo, pigmentado con dióxido de titanio), también puede facilitarse añadiendo un aditivo adicional (D) que en condiciones térmicas es un componente formador de radicales libres, por ejemplo un compuesto azo, por ejemplo 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), un triazeno, un diazo sulfuro, un pentazadieno o un compuesto de peroxi, tal como un hidroperóxido o peroxicarbonato, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo como de describe en, por ejemplo, el documento EP245639.

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

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

Las formulaciones también pueden comprender colorantes y/o pigmentos blancos o de color [como aditivo adicional (D)]. Dependiendo del uso pretendido, pueden usarse pigmentos tanto inorgánicos como orgánicos. Tales aditivos serán conocidos para la persona experta en la materia; unos pocos ejemplos son pigmentos de dióxido de titanio, por ejemplo del tipo rutilo o anatasa, negro de carbono, óxido de zinc, por ejemplo blanco de cinc, óxidos de hierro, por ejemplo amarillo de óxido de hierro, rojo de óxido de hierro, amarillo de cromo, verde de cromo, amarillo de

5 níquel titanio, azul ultramarino, azul de cobalto, vanadato de bismuto, amarillo de cadmio o rojo de cadmio. Son ejemplos de pigmentos orgánicos, pigmentos de mono- o bis-azo, y también complejos metálicos de los mismos, pigmentos de ftalocianina, pigmentos policíclicos, por ejemplo perileno, antraquinona, tioindigo, quinacridona o pigmentos de trifenilmetano, y también diceto-pirrol-pirrol, isoindolinona, por ejemplo tetracloroisoindo-linona, isoindolina, dioxazina, benzoimidazolona y pigmentos de quinofalona.

Los pigmentos pueden usarse en las formulaciones individualmente o en mezcla.

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

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

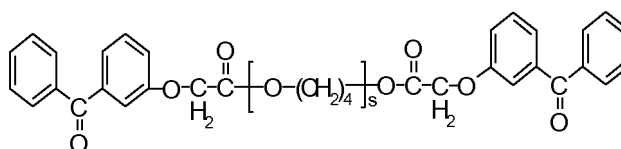
La selección de los aditivos se basa en el campo de uso particular de las composiciones fotopolimerizables y las propiedades deseadas en ese campo.

15 También es un objeto de la invención, una composición fotopolimerizable como se ha descrito anteriormente como aditivo adicional (D) que comprende un pigmento, un colorante, una mezcla de pigmentos, una mezcla de colorantes o una mezcla de uno o más pigmentos con uno o más colorantes.

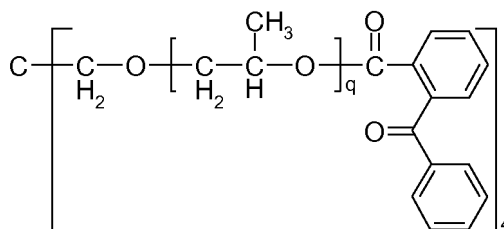
También es un objeto de la invención, una composición fotopolimerizable como se ha descrito anteriormente como aditivo adicional (D) que comprende un dispersante o una mezcla de dispersantes.

20 Los aditivos (D) descritos anteriormente en el presente documento son habituales en la técnica y en consecuencia se usan en cantidades habituales en la técnica.

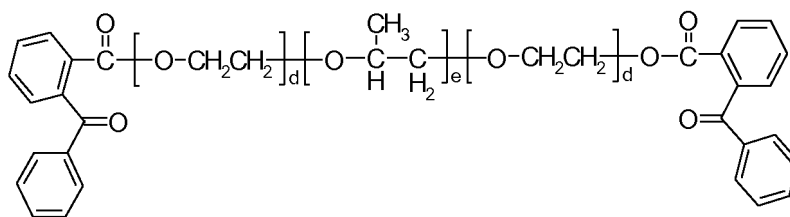
25 En determinados casos puede ser ventajoso usar mezclas de dos o más de los nuevos fotoiniciadores. Por supuesto, también es posible usar mezclas con fotoiniciadores conocidos (C), por ejemplo mezclas con alcanforquinona; benzofenona, derivados de benzofenona, tales como 2,4,6-trimetilbenzofenona, 2-metilbenzofenona, 3-metilbenzofenona, 4-metilbenzofenona, 2-metoxycarbonilbenzofenona, 4,4'-bis-(clorometil)benzofenona, 4-clorobenzofenona, 4-fenilbenzofenona, 3,3'-dimetil-4-metoxi-benzofenona, [4-(4-metilfeniltio)fenil]-fenilmetanona, metil-2-benzoilbenzoato, 3-metil-4'-fenilbenzofenona, 2,4,6-trimetil-4'-fenilbenzofenona, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona,



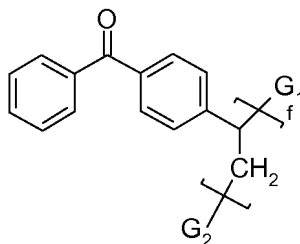
30 con s= 1-20, una mezcla de



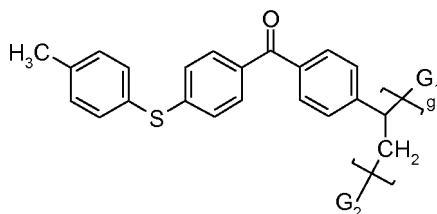
con q = aproximadamente 2 y



en el que la suma de d y e es aproximadamente 14, donde d es mayor de e,

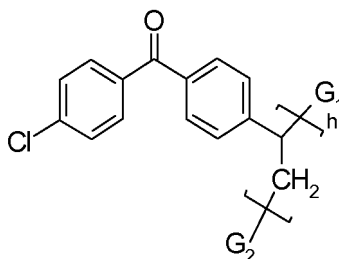


con f = aproximadamente 14;



5

con g = aproximadamente 12;



con h = aproximadamente 13, y cualquiera de las combinaciones o mezclas de los compuestos mencionados anteriormente; tioxantonas, derivados de tioxantona, tioxantonas poliméricas como, por ejemplo, OM-NIPOL TX; 10 compuestos de cetal, como por ejemplo bencildimetil-cetal; acetofenona, derivados de acetofenona, por ejemplo α -hidroxicicloalquil fenil cetona o α -hidroxialquil fenil cetona, tales como, por ejemplo, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona, 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona, 1-(4-dodecilbenzoil)-1-hidroxi-1-metil-etano, 1-(4-isopropilbenzoil)-1-hidroxi-1-metil-etano, 1-[4-(2-hidroxi-etoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona; 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)-bencil]-fenil}-2-metil-propan-1-ona; 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)-fenoil]-fenil}-2-metilpropan-1-ona; dialcoxiacetofenonas, α -hidroxi- o α -aminoacetofenonas, por ejemplo (4-metiltiobenzoil)-1-metil-1-morfolinoetano, (4-morfolinobenzoil)-1-bencil-1-dimetilaminopropano, (4-morfolinobenzoil)-1-(4-metilbencil)-1-dimetilaminopropano, (4-(2-hidroxi-etil)-aminobenzoil)-1-bencil-1-pano), (3,4-dimetoxibenzoil)-1-bencil-1-dimetilamino-propano; 4-aroil-1,3-dioxolanos, benzoin alquil éteres y bencil cetales, por ejemplo dimetil bencil cetal, ésteres fenilgloxálicos y derivados 20 de los mismos, por ejemplo α -oxo bencenoacetato de metilo, 2-(2-hidroxi-etoxi)-etil éster del ácido oxo-fenil-acético, ésteres fenilgloxálicos diméricos, por ejemplo 1-metil-2-[2-(2-oxo-2-fenil-acetoxi)-propoxi]-etil éster del ácido oxo-fenil-acético; cetosulfonas, por ejemplo ESACURE KIP 1001 M; ésteres de oxima, por ejemplo 1,2-octanodiona 1-[4-(feniltio)fenil]-2-(O-benzoiloxima), etanona 1-[9-etil-6-(2-metilbenzoil)-9H-carbazol-3-il]-1-(O-acetiloxima), 9H-tioxanteno-2-carboxaldehído 9-oxo-2-(O-acetiloxima), perésteres, por ejemplo, perésteres tetracarboxílicos de 25 benzofenona como se describe por ejemplo en el documento EP 126541, óxidos de monoacil fosfina, por ejemplo óxido de (2,4,6-trimetilbenzoil)difenilfosfina, éster del ácido etil (2,4,6 trimetilbenzoil fenil) fosfínico; óxidos de bisacilfosfina, por ejemplo óxido de bis(2,6-dimetoxi-benzoil)-(2,4,4-trimetil-pentil)fosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-2,4-dipentoxifenilfosfina, óxidos de trisacilfosfina,

- fenilbenzofenona, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona, bencildimetilcetal, acetofenona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propanona, 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona, 1-(4-dodecilbenzoi)-1-hidroxi-1-metil-etano, 1-(4-isopropilbenzoi)-1-hidroxi-1-metil-etano, 1-[4-(2-hidroxi-etoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona; 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil}-2-metil-propan-1-ona; 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona, (4-metil-tiobenzoi)-1-metil-1-morfolinoetano, (4-morfolinobenzoi)-1-bencil-1-dimetilaminopropano, (4-morfo-linobenzoi)-1-(4-metilbencil)-1-dimetilaminopropano, (4-(2-hidroxi-etil)aminobenzoi)-1-bencil-1-dimetilaminopropano, (3,4-dimetoxibenzoi)-1-bencil-1-dimetilaminopropano, α -oxo bencenoacetato de metilo, 2-(2-hidroxi-etoxi)-etil éster del ácido oxo-fenil-acético y 1-metil-2-[2-(2-oxo-2-fenil-acetoxi)-propoxi]-etil éster del ácido oxo-fenil-acético, Esacure®KIP150, Esacure® ONE y Esacure® KIP160. Se seleccionan ejemplos preferidos adicionales de fotoiniciadores adicionales (C) entre el grupo que consiste en 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propanona, 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona, 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil}-2-metil-propan-1-ona, Esacure KIP® 150, Esacure® ONE y Esacure® KIP160, α -oxo bencenoacetato de metilo, 2-(2-hidroxi-etoxi)-etil éster del ácido oxo-fenil-acético y 1-metil-2-[2-(2-oxo-2-fenil-acetoxi)-propoxi]-etil éster del ácido oxo-fenil-acético.
- 15 En particular, se seleccionan fotoiniciadores adicionales preferidos (C) entre el grupo que consiste en 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propanona, 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona y 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil}-2-metil-propan-1-ona.

Las composiciones fotopolimerizables comprenden generalmente del 0,05 al 15 % en peso, preferentemente del 0,1 al 10 % en peso, del fotoiniciador, basándose en la composición. La cantidad se refiere a la suma de todos los fotoiniciadores añadidos, si se emplean mezclas de iniciadores. Por consiguiente, la cantidad se refiere al fotoiniciador (B) o los fotoiniciadores (B) +(C).

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden usarse para diversos propósitos, por ejemplo en recubrimientos de sobreimpresión, como tinta de impresión, por ejemplo tinta de impresión serigráfica, tinta para impresión offset o flexoimpresión, impresión por huecograbado, tinta de inyección (impresión de litografía o inyección de tinta continua o gota a gota, por ejemplo, material pretratado de acuerdo con el proceso que se desvela en el documento WO 03/064061 utilizando formulaciones generalmente conocidas), tinta para impresión de pliegos, tinta para electrografía, tinta calcográfica, por ejemplo en edición, embalaje o transporte, en logística, en publicidad, en impresión de seguridad o en el campo de equipos para oficina, como recubrimientos transparentes, recubrimientos blancos o recubrimientos coloreados (pigmentados o tintados), por ejemplo para madera o metal, como recubrimientos en polvo, como pinturas, entre otras para papel, madera, metal o plásticos, como pinturas fotocurables para señalar estructuras y carreteras, pinturas para edificios, construcciones, vehículos, aeronaves, plantas de energía eólica, etc., para procesos de reproducción fotográfica, para materiales de grabación holográfica, para procesos de grabación de imágenes o en la producción de placas de impresión que pueden revelarse utilizando disolventes orgánicos o utilizando medios alcalinos acuosos, para la producción de máscaras para impresión serigráfica, como compuestos de empastes dentales, como adhesivos, como adhesivos sensibles a la presión, como resinas de laminación, como películas tanto líquidas como secas de capas protectoras a ataques químicos o de capas protectoras permanentes, como dieléctricos fotoestructurables y como máscaras de soldadura para circuitos electrónicos, como capas protectoras en la producción de filtros de color para cualquier tipo de pantallas o en la creación de estructuras durante la fabricación de pantallas de plasma y pantallas electroluminiscentes, en la producción de conmutadores ópticos, rejillas ópticas (rejillas de interferencia), en la fabricación de artículos tridimensionales mediante curado en la masa (curado por UV en moldes transparentes) o de acuerdo con el proceso estereolitográfico, como se describe en, por ejemplo, el documento US4575330, en la fabricación de materiales compuestos (por ejemplo, poliésteres de estireno que pueden incluir fibras de vidrio y/u otras fibras y otros adyuvantes) de revestimientos gelatinosos y composiciones de capas gruesas, en el recubrimiento o sellado de componentes electrónicos o como recubrimientos para fibras ópticas. Las composiciones también son adecuadas para la producción de lentes ópticas, por ejemplo lentes de contacto o lentes de Fresnel, y también en la fabricación de equipos médicos, auxiliares, ayudas o implantes. Las composiciones también pueden utilizarse para la preparación de geles que tengan propiedades termotrópicas. Tales geles se describen en, por ejemplo, los documentos DE19700064 y EP678534.

50 Las composiciones de acuerdo con la invención también pueden utilizarse en películas de pintura seca, como se describe, por ejemplo, en Paint&Coatings Industry, abril 1997, 72 o Plastics World, vol. 54, n.º 7, p48(5).

En materiales de recubrimiento, se hace uso frecuente de mezclas de un prepolímero con monómeros poliinsaturados, que pueden incluir adicionalmente un monómero monoinsaturado también. En este caso, es el prepolímero el que determina principalmente las propiedades de la película de recubrimiento, y variándolo, el operario especializado es capaz de influir en las propiedades de la película curada. Las funciones de monómero poliinsaturado actúan como un agente de reticulación que hace que la película sea insoluble. Las funciones de monómero monoinsaturado actúan como un diluyente reactivo, que se usa para reducir la viscosidad sin la necesidad de emplear un disolvente. Habitualmente, las resinas de poliéster insaturado se usan en sistemas de dos componentes junto con un monómero monoinsaturado, preferentemente con estireno. Para la fotorresistencia, se usan a menudo sistemas específicos de un solo componente, por ejemplo polimaleimidas, policalconas o poliimididas,

como se describe en el documento DE 2308830.

Los fotoiniciadores de acuerdo con la invención también pueden utilizarse como fotoiniciadores de radicales libre o sistemas de fotoiniciación para recubrimientos en polvo curables por radiación. Los recubrimientos en polvo pueden estar basados en resinas sólidas y monómeros que contienen dobles enlaces reactivos, por ejemplo maleatos, fumaratos, éteres vinílicos, (met)acrilatos, (met)-acrilamidas y mezclas de los mismos. Un recubrimiento en polvo curable por UV de radicales libres puede formularse mezclando resinas de poliéster insaturado con acrilamidas sólidas (por ejemplo, éster metílico de metilacrilamido-glicolato) y un fotoiniciador de radicales libres de acuerdo con la invención, por ejemplo como se describe en la conferencia "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 por M. Wittig y Th. Gohmann. También pueden formularse recubrimientos en polvo curables por UV de radicales libres mezclando resinas de poliéster insaturado con acrilatos sólidos, metacrilatos o éteres de vinilo y un fotoiniciador de acuerdo con la invención. Los recubrimientos en polvo también pueden comprender aglutinantes, como se describe en, por ejemplo, los documentos DE4228514 y EP636669. Las formulaciones de recubrimiento en polvo descritas en el documento EP636669 comprenden, por ejemplo, 1) una resina insaturada del grupo de poliésteres insaturados (semi)cristalinos o amorfos, poliácridatos insaturados o mezclas de los mismos con poliésteres insaturados, dándose especial preferencia a los obtenidos a partir de ácido maleico o ácido fumárico; 2) un agente de reticulación oligomérico o polimérico que contiene grupos funcionales de éter vinílico, éster vinílico o (met)acrilato, dándose especial preferencia a oligómeros de éter vinílico, por ejemplo uretanos funcionalizados con éter divinílico; 3) el fotoiniciador.

Los recubrimientos en polvo curables por UV también pueden contener pigmentos blancos o de color. Por consiguiente, por ejemplo, puede utilizarse preferentemente dióxido de titanio rutilo en concentraciones de hasta el 50 % en peso para obtener un recubrimiento en polvo curado con buen poder de cobertura. El proceso comprende normalmente la pulverización electrostática o tribostática del polvo sobre el sustrato, por ejemplo metal o madera, la fusión del polvo como resultado de calentamiento y, después de haberse formado una película lisa, el curado por radiación del recubrimiento utilizando luz ultravioleta y/o visible, por ejemplo utilizando lámparas de mercurio de media presión, lámparas de haluro metálico o lámparas de xenón. Una ventaja particular de recubrimientos en polvo curables por radiación en comparación con los recubrimientos curables térmicamente correspondientes es que el tiempo de flujo después la fusión de las partículas de polvo puede prolongarse según se desee con el fin de garantizar la formación de un recubrimiento liso de alto brillo. A diferencia de los sistemas curables térmicamente, los recubrimientos en polvo curables por radiación pueden formularse de manera que se fundan a temperaturas relativamente bajas, sin el efecto indeseable de una reducción en la vida útil. Por esa razón, también son adecuados como recubrimientos para sustratos sensibles al calor, por ejemplo madera o plásticos. Sin embargo, si los recubrimientos en polvo van a aplicarse a sustratos no sensibles al calor, por ejemplo metales (recubrimientos de vehículos), también es posible hacer disponibles formulaciones de recubrimiento en polvo de "curado dual" utilizando los fotoiniciadores de acuerdo con la invención. Tales formulaciones serán conocidas para la persona experta en la materia; estas se curan térmicamente y también por medio de UV y pueden encontrarse en, por ejemplo, el documento US5922473.

El fotoiniciador de acuerdo con la invención también puede utilizarse en forma de una dispersión acuosa, por ejemplo 0,5 - 5 %, preferentemente 0,5 - 2 %, en dispersiones de polímero, por ejemplo en dispersiones de poliuretano acuosas, llamadas PUD.

Una ventaja particular los recubrimientos en polvo curables por radiación sobre sus contrapartes curables por calor es que el tiempo de flujo después de la fusión de las partículas de polvo puede retrasarse con el fin de garantizar la formación de un recubrimiento liso de alto brillo. A diferencia de los sistemas curables por calor, recubrimientos en polvo curables por radiación pueden formularse para fundirse a temperaturas inferiores sin el efecto indeseado de acortamiento de su vida útil. Por este motivo, también son adecuados como recubrimientos para sustratos sensibles al calor, por ejemplo madera o plásticos.

Además de los nuevos fotoiniciadores, las formulaciones de recubrimiento en polvo pueden también incluir absorbentes de UV. A los ejemplos adecuados se ha hecho referencia anteriormente.

Las composiciones fotocurables de acuerdo con la invención son adecuadas, por ejemplo, como sustancias de recubrimiento para sustratos de todas las clases, por ejemplo madera, materiales textiles, papel, cerámicas, vidrio, plásticos, tales como poliésteres, tereftalato de polietileno, poliolefinas o acetato de celulosa, especialmente en forma de películas, y también metales, tales como Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg o Co y GaAs, Si o SiO₂ a los que debe aplicarse una capa protectora o, por medio de una exposición en el sentido de la imagen, una imagen.

Los sustratos pueden recubrirse aplicando una composición líquida, una solución o una suspensión o un polvo al sustrato. La elección del disolvente y su concentración dependen principalmente de la naturaleza de la composición y el método de recubrimiento. El disolvente debe ser inerte, es decir, no debe entrar en ninguna reacción química con los componentes, y debe ser capaz de retirarse de nuevo al secarse después de la operación de recubrimiento. Son disolventes adecuados, por ejemplo, cetonas, éteres y ésteres, por ejemplo metil etil cetona, isobutil metil cetona, ciclopentanona, ciclohexanona, N-metilpirrolidona, dioxano, tetrahidrofurano, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol,

1-metoxi-2-propanol, 1,2-dimetoxietano, acetato de etilo, acetato de n-butilo y 3-etoxipropionato de etilo.

5 La formulación se aplica uniformemente a un sustrato por medio de métodos de recubrimiento conocidos, por ejemplo por métodos de impresión tales como impresión flexográfica, impresión litográfica, de inyección de tinta, impresión serigráfica, recubrimiento por centrifugado, inmersión, aplicación con rodillo, aplicación de rodillo inverso, revestimiento de cuchillos, vertido en cortina, aplicación con brocha o pulverización, especialmente mediante pulverización electrostática y recubrimiento de rodillo inverso, y también deposición electroforética. También es posible aplicar la capa fotosensible a un soporte flexible temporal y después recubrir el sustrato final transfiriendo la capa mediante laminación. Pueden encontrarse ejemplos de tipos de aplicación, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Ed., Vol.A18, págs. 491-500.

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

15 La cantidad aplicada (espesor del recubrimiento) y la naturaleza del sustrato (soporte de la capa) dependen del campo de aplicación deseado. El intervalo de espesores de recubrimiento comprende generalmente valores de aproximadamente 0,01 μm a más de 100 μm , por ejemplo 20 mm o de 0,02 a 10 cm, preferentemente de 0,5 a 100 μm .

20 Además, el fotocurado es de gran importancia para aplicaciones de impresión, puesto que el tiempo de secado de la tinta es un factor crítico para la velocidad de producción de productos gráficos, y debe estar en el orden de fracciones de segundo. Las tintas curables por UV son particularmente importantes para impresión serigráfica, tintas offset, tintas de inyección de tinta, tintas de impresión flexográfica, tintas calcográficas, tintas electrofotográficas, tintas de alimentación manual, imprimaciones o barnices de sobreimpresión.

25 Como ya se ha mencionado anteriormente, el fotoiniciador también es adecuado para producir placas, por ejemplo placas de flexoimpresión o placas de impresión. La presente solicitud utiliza, por ejemplo, mezclas de poliamidas lineales solubles o gomas de estireno/butadieno y/o estireno/isopreno, poliácridatos o polimetil metacrilatos que contienen grupos carboxilo, polivinil alcoholes o uretano acrilatos con monómeros fotopolimerizables, por ejemplo acrilamidas y/o metacrilamidas, o acrilatos y/o metacrilatos, y un fotoiniciador. Las películas y placas de estos sistemas (húmedas o secas) se exponen sobre el negativo (o positivo) del original impreso, y las partes no curadas se lavan posteriormente utilizando un disolvente apropiado o soluciones acuosas.

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

30 Estas son, por ejemplo, tintas de impresión pigmentadas y tintas de impresión coloreadas con colorantes.

35 Un tinta de impresión es, por ejemplo, una dispersión en forma de líquido o pasta que comprende colorantes (pigmentos o tintes), aglutinantes y también opcionalmente disolventes y/u opcionalmente agua y aditivos. En una tinta de impresión líquida, el aglutinante y, si fuera aplicable, los aditivos están disueltos generalmente en un disolvente. Las viscosidades habituales en el viscosímetro de Brookfield son, por ejemplo, de 5 a 5000 mPa-s, por ejemplo de 10 a 2000 mPa-s, para tintas de impresión líquidas. Para tintas de impresión en forma de pasta, los valores varían, por ejemplo, de 1 a 200 Pa-s, preferentemente de 5 a 100 Pa-s. La persona experta en la materia estará familiarizada con los ingredientes y composiciones de tintas de impresión.

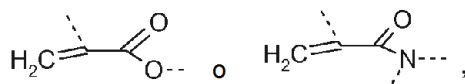
Los pigmentos adecuados, como las formulaciones de tinta de impresión habituales en la técnica, son generalmente conocidos y se han descrito ampliamente.

40 Las tintas de impresión comprenden pigmentos ventajosamente en una concentración de, por ejemplo, del 0,01 al 40 % en peso, preferentemente de 1 a 25 % en peso, especialmente de 5 a 20 % en peso, basado en el peso total de la tinta de impresión.

45 Las tintas de impresión pueden utilizarse, por ejemplo, para impresión calcográfica, impresión por huecograbado, impresión flexográfica, impresión serigráfica, impresión offset, litografía o impresión por chorro de tinta continua o gota a gota utilizando formulaciones generalmente conocidas, por ejemplo en edición, embalaje o transporte, en logística, en publicidad, en impresión de seguridad o en el campo de equipos para oficina.

Las tintas de impresión adecuadas son tanto tintas de impresión basadas en disolvente como tintas de impresión basadas en agua.

50 Son de interés, por ejemplo, tintas de impresión basadas en acrilato acuoso. Debe entenderse que tales tintas incluyen polímeros o copolímeros que se obtienen mediante polimerización de al menos un monómero que contiene un grupo



5 y que se disuelven en agua o un disolvente orgánico que contiene agua. Son disolventes adecuados, disolventes miscibles en agua usados habitualmente por la persona experta en la materia, por ejemplo alcoholes, tales como metanol, etanol e isómeros de propanol, butanol y pentanol, etilenglicol y éteres de los mismos, tales como éter metílico de etilenglicol y éter etílico de etilenglicol, y cetonas, tales como acetona, etil metil cetona o ciclo, por ejemplo isopropanol. Se prefieren agua y alcoholes.

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

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

Para impresión calcográfica o flexográfica, una tinta de impresión se prepara habitualmente mediante disolución de un concentrado de tinta de impresión y después puede usarse de acuerdo con métodos *per se* conocidos.

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

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

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

25 Los dispersantes que entran en consideración incluyen, por ejemplo, dispersantes habituales, tales como dispersantes solubles en agua basados en uno o más productos de condensación de ácido arilsulfónico/formaldehído o en uno o más fenoles oxalquilados solubles en agua, dispersantes no iónicos o ácidos poliméricos. Tales dispersantes son conocidos y se describen, por ejemplo, en el documento US5186846 y en el documento DE19727767. Son dispersantes no iónicos adecuados, por ejemplo, aductos de óxido de alqueno, productos de polimerización de vinilpirrolidona, acetato de vinilo o alcohol vinílico y co- o ter-polímeros de vinil pirrolidona con acetato de vinilo y/o alcohol vinílico.

También es posible, por ejemplo, usar ácidos poliméricos que actúan como dispersantes y como aglutinantes.

30 Los ejemplos de componentes aglutinantes adecuados que pueden mencionarse incluyen monómeros, prepolímeros y polímeros que contienen un grupo (met)-acrilato, que contienen un grupo vinilo y/o, dependiendo de la aplicación pretendida, que contienen un grupo epoxi, y mezclas de los mismos. Son ejemplos adicionales, acrilatos de melamina y acrilatos de silicona. Los compuestos de acrilato también pueden estar modificados no iónicamente (por ejemplo, provistos de grupos amino) o estar modificados iónicamente (por ejemplo, provistos de grupos ácidos o grupos amonio) y pueden usarse en forma de emulsiones o dispersiones acuosas (por ejemplo, documentos EP704469, EP012339). Además, para obtener la viscosidad deseada, los polímeros de acrilato sin disolventes pueden mezclarse con los llamados diluyentes reactivos, por ejemplo monómeros que contienen un grupo vinilo. Son componentes de aglutinante adecuados adicionales, compuestos que contienen un grupo epoxi.

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

45 Se entenderá que las tintas de impresión pueden comprender adicionalmente auxiliares, como son habituales especialmente para tintas de impresión por chorro de tinta (acuosas) y en las industrias de impresión y recubrimiento, por ejemplo conservantes (tales como glutardialdehído y/o tetra-metilolacetilenoúrea, antioxidantes, desgasificadores/despumantes, reguladores de la viscosidad, mejoradores del flujo, agentes antisedimentales, mejoradores del brillo, lubricantes, promotores de adherencia, agentes antidescaascarilladores, agentes deslustradores, emulsionantes, estabilizadores, agentes hidrófobos, estabilizadores de luz, mejoradores del agarre y antiestáticos. Cuando tales agentes están presentes en las composiciones, su cantidad total es generalmente ≤ 1 %

en peso, basada en el peso de la preparación.

5 Las tintas de impresión incluyen, por ejemplo, las que comprenden un colorante (con un contenido total de colorantes, por ejemplo, del 1 a 35 % en peso, basado en el peso total de la tinta). Los colorantes adecuados para colorear tales tintas de impresión son conocidos para la persona experta en la materia y están ampliamente disponibles en el mercado, por ejemplo de BASF SE.

10 Tales tintas de impresión pueden comprender disolventes orgánicos, por ejemplo disolventes orgánicos miscibles con agua, por ejemplo alcoholes C₁-C₄, amidas, cetonas o alcoholes de cetona, éteres, compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, polialquilenglicoles, alquilenglicoles C₂-C₆ y tioglicoles, polioles adicionales, por ejemplo glicerol y éteres de alquilo C₁-C₄ de alcoholes polihídricos, normalmente en una cantidad del 2 al 30 % en peso, basado en el peso total de la tinta de impresión.

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

15 Las tintas de impresión pueden, entre otras cosas para el propósito de ajustar la viscosidad, comprender espesantes de origen natural o sintético. Los ejemplos de espesantes incluyen espesantes de alginato disponibles en el mercado, éteres de almidón o éteres de harina de algarrobo. Las tintas de impresión comprenden tales espesantes por ejemplo en una cantidad del 0,01 al 2 % en peso, basado en el peso total de la tinta de impresión.

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

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

25 Además, las tintas de impresión también pueden comprender aditivos habituales, por ejemplo agentes reductores de la espuma o especialmente sustancias que inhiben el crecimiento de hongos y/o bacterias. Tales aditivos se usan habitualmente en cantidades del 0,01 al 1 % en peso, basado en el peso total de la tinta de impresión.

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

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

Las tintas de impresión también son adecuadas, por ejemplo, para su uso de sistemas de grabación de la clase en la que una tinta de impresión se extrae desde una pequeña abertura en forma de gotitas que se dirigen hacia un sustrato sobre el que se forma una imagen.

35 Son sustratos adecuados, por ejemplo, materiales de fibra textil, papel, plásticos o láminas de aluminio. Son sistemas de grabación adecuados, por ejemplo, impresoras de chorro de tinta disponibles en el mercado. Se da preferencia a procesos de impresión en los que se usan tintas de impresión acuosas. Las preferencias en las formulaciones de tinta para chorro de tinta comprenden epoxi ésteres (met)acrilatados; poliésteres (met)-acrilatados o poliésteres que contienen un grupo de éter vinílico, poliuretanos (met)acrilados, poliéteres y polioles.

40 Un componente preferido usado inyección de tinta curable por UV son acrilatos que se han modificado por reacción con aminas primarias o secundarias, como se describe, por ejemplo, en el documento US3844916, EP280222, US5482649 o US5734002. Tales acrilatos modificados con amina también se denominan aminoacrilatos. Ya se han dado ejemplos anteriormente en el presente documento. Se sabe que en presencia de aminoacrilatos, los sistemas curables por UV mostraron un rendimiento de curado aumentado. Estos son útiles para superar la inhibición de oxígeno observada típicamente para reacciones de polimerización inducidas por radicales, especialmente para sistemas de poca viscosidad como inyección de tinta curable por UV.

45

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

50 La cantidad del monómero, oligómero o prepolímero fotopolimerizable en esta conexión es por ejemplo del 10 al 990 % en peso, preferentemente del 10 al 90 % en peso.

Las tintas que comprenden el fotoiniciador de la presente invención pueden comprender también, además de componentes polimerizables por radicales, composiciones curables catiónicamente que tienen una baja viscosidad que comprenden al menos un epóxido alifático o aromático, al menos un poliol o polivinil polioles como se ha mencionado anteriormente, y al menos un fotoiniciador generador de cationes. En la técnica se conocen bien varios de estos epóxidos y están disponibles en el mercado. Son fotoiniciadores que pueden usarse en las composiciones fotocurables catiónicamente, por ejemplo, sales de aril yodonio y sales de aril sulfonio.

Destacan los *sistemas híbridos* que contienen materiales de partida fotopolimerizables y polimerizables catiónicamente y por radicales. Los ejemplos de sistemas polimerizables catiónicamente incluyen éteres cíclicos, especialmente epóxidos y oxetanos, y también vinil éteres y compuestos que contienen hidroxilo. También pueden usarse compuestos de lactona y tioéteres cíclicos, así como vinil tioéteres. Los ejemplos adicionales incluyen aminoplásticos o resinas resol fenólicas. Estas son especialmente resinas de melamina, urea, epoxi, fenólicas, acrílicas, de poliéster y alquídicas, pero especialmente mezclas de resinas acrílicas, de poliéster o alquídicas con una resina de melamina. Las resinas curables por radiación contienen compuestos etilénicamente insaturados, especialmente resinas de (met)acrilato. También se han dado ejemplos anteriormente.

Son adicionalmente interesantes sistemas híbridos que se fotopolimerizan en una primera etapa y después se reticulan a través de un postratamiento térmico en una segunda etapa o vice versa. Tales sistemas híbridos comprenden un compuesto insaturado en mezcla con componentes formadores de película no fotopolimerizables. Estos pueden ser, por ejemplo, be polímeros físicamente secantes o soluciones de los mismos en disolventes orgánicos, por ejemplo nitrocelulosa o acetobutirato de celulosa. Sin embargo, también pueden ser resinas químicamente o térmicamente curables, por ejemplo poliisocianatos, poliepóxidos o resinas de melamina.

Otras composiciones adecuadas como, por ejemplo, tintas para chorro de tinta son composiciones de *curación dual*, que se curan en primer lugar con calor y posterior mente con irradiación de UV o electrónica, o vice versa, y cuyos componentes contienen dobles enlaces etilénicos como se ha descrito anteriormente capaces de reaccionar en la irradiación con luz UV en presencia de un fotoiniciador, en el contexto de la invención, el fotoiniciador es como se ha descrito anteriormente.

Las tintas para chorro de tinta contienen, por ejemplo, un colorante. Una amplia diversidad de colorantes y pigmentos orgánicos e inorgánicos, solos o en combinación, puede seleccionarse para su uso en composiciones de tinta para chorro de tinta; la persona experta en la materia estará familiarizado con la elección adecuada. Las partículas de pigmento deben ser lo suficientemente pequeñas (de 0,005 a 15 μm) para permitir el flujo libre de tinta en las boquillas de expulsión. Las partículas de pigmento deben ser preferentemente de 0,005 a 1 μm . Se desvelan dispersiones muy finas de pigmentos y su preparación, por ejemplo, en el documento US5538548.

Las tintas comprenden preferentemente un contenido total de colorante del 1 al 35 % en peso, en particular del 1 al 30 % en peso, y preferentemente del 1 al 20 % en peso, basado en el peso total de la tinta. Aquí se prefiere como límite inferior, un límite del 2 % en peso, en particular del 2,5 % en peso y preferentemente del 3 % en peso.

Son colorantes adecuados, por ejemplo, polvos de pigmento puro, tales como Cyan IRGALITE® Blue GLO (BASF SE) o preparaciones de pigmento, tales como preparaciones de pigmento de MICROLITH.

Las tintas para chorro de tinta pueden incluir una diversidad de aditivos adicionales, tales como por ejemplo tensioactivos, biocidas, agentes tamponadores, agentes anti moho, agentes de ajuste del pH, agentes de ajuste de la conductividad eléctrica, agentes quelantes, agentes anticorrosivos, inhibidores de la polimerización, estabilizadores de luz, y similares. Tales aditivos pueden incluirse en las tintas para chorro de tinta en cualquier cantidad eficaz, según se desee.

Un campo de uso preferido comprende recubrimientos de sobreimpresión y también recubrimientos finos pigmentados (espesor de capa < 20 μm), por ejemplo tintas de impresión que se usan en métodos de impresión, tales como, por ejemplo, impresión flexográfica, impresión offset, impresión serigráfica, impresión calcográfica, impresión por huecogrado, impresión tipográfica, impresión tampográfica e impresión por chorro de tinta. Los recubrimientos de sobreimpresión comprenden típicamente compuestos etilénicamente insaturados, tales como acrilatos oligoméricos y/o monoméricos. También pueden incluirse acrilatos de amina.

Como se ha mencionado anteriormente en el presente documento, los recubrimientos de sobreimpresión y las tintas de impresión también pueden comprender fotoiniciadores adicionales y coinicioadores.

Por lo tanto, también es un objeto de la invención una composición fotopolimerizable como se ha descrito anteriormente, que es una tinta de impresión, en particular una tinta de impresión offset.

Los fotoiniciadores de la presente invención también son adecuados para su uso en adhesivos curables por UV; por ejemplo en la preparación de adhesivos sensibles a la presión, adhesivos de laminación, adhesivos de fusión en

caliente, adhesivos de curado por humedad, adhesivos reactivos a silano o selladores reactivos a silano, y similares, y aplicaciones relacionadas. Dichos adhesivos pueden ser adhesivos de fusión en caliente, así como adhesivos de base acuosa o de base de disolvente, adhesivos líquidos sin disolventes o adhesivos de 2 componentes reactivos. En particular, son adecuados adhesivos sensibles a la presión (ASP), por ejemplo adhesivos sensibles a la presión fusibles en caliente y curables por UV. Dichos adhesivos comprenden, por ejemplo, al menos un componente de goma, al menos un componente de resina como pegamento y al menos un componente de aceite, por ejemplo en la proporción en peso de 30:50:20. Son pegamentos adecuados, resinas naturales o sintéticas. La persona experta en la materia está al corriente de compuestos correspondientes adecuados, así como de componentes de aceite o gomas. Los adhesivos prepolimerizados que contienen los isocianatos, por ejemplo en forma bloqueada, pueden procesarse, por ejemplo, a alta temperatura y recubrirse sobre el sustrato tras el proceso de fusión en caliente, después se consigue el curado completo mediante una etapa de curado adicional que implica los isocianatos bloqueados, que se realiza mediante fotoactivación del catalizador fotolátente.

Los fotoiniciadores de acuerdo con la invención también pueden utilizarse como iniciadores para procesos de polimerización por emulsión, lecho o suspensión o como iniciadores de polimerización para la fijación de estados de orientación de oligómeros y monómeros cristalinos líquidos, o como iniciadores para la fijación de colorantes sobre materiales orgánicos.

Un campo de uso adicional comprende composiciones que son adecuadas para el recubrimiento de fibras de vidrio, tanto para las capas internas como también para las intermedias y exteriores. Las fibras de vidrio recubiertas también pueden agruparse en manojos, dando un recubrimiento adicional. Tales capas de recubrimiento comprenden oligómeros curables por UV, monómeros curables por UV y también al menos un fotoiniciador y aditivos.

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

Son campos de uso adicionales, recubrimiento de metales, por ejemplo la aplicación de un acabado a tubos y láminas de metal, tapas de botellas o latas, y también fotocurado en recubrimientos plásticos, por ejemplo recubrimientos de pared o suelo basados en PVC.

Son ejemplos del fotocurado de recubrimientos de papel, la aplicación de un acabado incoloro a etiquetas, materiales de embalaje o cubiertas de libros.

Son campos de uso adicionales, recubrimiento de madera, por ejemplo la aplicación de un recubrimiento curable por UV a sustratos de madera usado, por ejemplo, para suelos de parqué, muebles, armarios de cocina o laminados decorativos impresos, sustratos de HDF o MDF.

Los nuevos fotoiniciadores adicionalmente encuentran aplicación en formulaciones para capas protectoras negativas, que tienen una sensibilidad muy alta a la luz y son capaces de revelarse en un medio alcalino acuoso sin hincharse. Estas son adecuadas como capas fotorresistentes para electrónica (capa protectora de galvanizado, capa protectora de grabado, capa protectora de soldadura), la producción de placas de impresión, tales como placas de impresión offset o placas de flexoimpresión, para la producción de formas de impresión para impresión en relieve, impresión planográfica, rotograbado o de impresión serigráfica, para la producción de copias en relieve, por ejemplo para la producción de textos en braille, para la producción de sellos, para su uso en molineta química o como microcapas protectoras en la producción de circuitos integrados. Los posibles soportes de capa y las condiciones de procesamiento de los sustratos de recubrimiento sustratos son igualmente variados.

Las composiciones de acuerdo con la invención también encuentran aplicación para la producción de materiales de una o más capas para la grabación de imágenes o reproducción de imágenes (copias, reprografía), que pueden ser uni o policromáticas. Adicionalmente, los materiales son adecuados para sistemas de pruebas de color. En esta tecnología, pueden aplicarse formulaciones que contienen microcápsulas, y para la producción de imágenes, el curado por radiación puede seguirse de un tratamiento térmico. Tales sistemas y tecnologías y sus aplicaciones se desvelan, por ejemplo, en el documento US 5376459.

Los sustratos utilizados para grabaciones de información fotográfica incluyen, por ejemplo, películas de poliéster, acetato de celulosa o papeles recubiertos con polímero; los sustratos para formas de impresión offset son aluminio especialmente tratado, los sustratos para producir circuitos impresos son laminados revestidos de cobre y los sustratos para producir circuitos integrados son obleas de silicio. Los espesores de capa para materiales fotográficos y formas de impresión offset es generalmente de aproximadamente 0,5 μm a 10 μm , mientras que para circuitos impresos es de 1,0 μm a aproximadamente 100 μm .

Tras el recubrimiento de los sustratos, el disolvente se retira, generalmente mediante secado, para dejar un recubrimiento de la capa fotorresistente sobre el sustrato.

La expresión exposición "como imagen" incluye tanto, exposición a través de una fotomáscara que comprende un patrón predeterminado, por ejemplo una diapositiva, así como la exposición por medio de un láser o un haz de luz, que por ejemplo se mueve bajo control informático sobre la superficie del sustrato recubierto y de esta manera produce una imagen, e irradiación con haces de electrones controlados por ordenador. También es posible utilizar máscaras hechas de cristales líquidos que pueden ser direccionados pixel por pixel para generar imágenes digitales, como se describe, por ejemplo, por A. Bertsch, J.Y. Jezequel, J.C. Andre en *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1997, 107, p. 275-281 y por K.-P. Nicolay en *Offset Printing* 1997, 6, p. 34-37.

Tras la exposición como imagen del material y antes del revelado, puede ser ventajoso realizar un tratamiento térmico durante un breve periodo de tiempo. En este caso, solo las secciones expuestas se curan térmicamente. Las temperaturas empleadas son generalmente 50-150 °C, preferentemente 80-130 °C; el periodo de tratamiento térmico está en general entre 0,25 y 10 minutos.

Los polímeros conjugados, como por ejemplo polianilinas, pueden convertirse desde un estado semiconductor a uno conductor por medio de dopaje de protones. Los sulfonatos de oxima de la presente invención también pueden utilizarse para composiciones de irradiado como imagen que comprenden tales polímeros conjugados para formar estructuras conductoras (áreas expuestas) incrustadas en material aislante (áreas no expuestas). Tales materiales pueden utilizarse, por ejemplo, como cableado y piezas de conexión para la producción de dispositivos eléctricos y electrónicos.

La composición fotocurable puede utilizarse adicionalmente en un proceso para producir placas de impresión o capas protectoras fotorresistentes como se describe, por ejemplo, en el documento DE 4013358. En tal proceso, la composición se expone durante un breve periodo de tiempo a luz visible con una longitud de onda de al menos 400 nm, sin ninguna máscara, antes de, simultáneamente con o tras la irradiación como imagen.

Después de la exposición y, si se aplica, tratamiento térmico, las áreas no expuestas del recubrimiento fotosensible se retiran con un revelador de una manera per se conocida.

Como ya se ha mencionado, las nuevas composiciones pueden revelarse mediante álcalis acuosos. Son soluciones de revelado alcalinas acuosas particularmente adecuadas, soluciones acuosas de hidróxidos de tetraalquilamonio o de silicatos de metal alcalino, fosfatos, hidróxidos y carbonatos. También pueden añadirse cantidades menores de agentes humectantes y/o disolventes orgánicos, si se desea, a estas soluciones. Son ejemplos de disolventes orgánicos típicos, que pueden añadirse a los líquidos de revelado en pequeñas cantidades, ciclohexanona, 2-etoxietanol, tolueno, acetona y mezclas de tales disolventes.

El fotocurado es de gran importancia para impresiones, puesto que el tiempo de secado de la tinta es un factor crítico para la velocidad de producción de productos gráficos, y debe estar en el orden de fracciones de segundo. Las tintas curables por UV son particularmente importantes para impresión serigráfica y para tintas offset y de flexoimpresión.

Como ya se ha mencionado anteriormente, las nuevas mezclas son altamente adecuadas también para producir placas de impresión. La presente solicitud utiliza, por ejemplo, mezclas de poliamidas lineales solubles o gomas de estireno/butadieno y/o estireno/isopreno, poliacrilatos o polimetil metacrilatos que contienen grupos carboxilo, polivinil alcoholes o uretano acrilatos con monómeros fotopolimerizables, por ejemplo acrilamidas y/o metacrilamidas, o acrilatos y/o metacrilatos, y un fotoiniciador. Las películas y placas de estos sistemas (húmedas o secas) se exponen sobre el negativo (o positivo) del original impreso, y las partes no curadas se lavan posteriormente utilizando un disolvente apropiado o soluciones acuosas.

Otro campo donde se emplea el fotocurado es el recubrimiento de metales, en el caso, por ejemplo, del recubrimiento de tubos y placas de metal, tapas de botellas o latas, y el fotocurado de recubrimientos poliméricos, por ejemplo de recubrimientos de pared o suelo basados en PVC. Son ejemplos del fotocurado de recubrimientos de papel, el barnizado incoloro de etiquetas, carátulas de discos y cubiertas de libros.

También es de interés el uso de los nuevos compuestos y sistemas fotoiniciadores para el curado de artículos conformados hechos de composiciones de material compuesto. El compuesto de material compuesto consiste en un material de matriz de autosoporte, por ejemplo un tejido de fibra de vidrio, o como alternativa, por ejemplo, fibras vegetales [consúltese K.-P. Mieck, T. Reussmann en *Kunststoffe* 85 (1995), 366-370], que se impregna con la formulación de fotocurado. Las partes conformadas que comprenden compuestos de material compuesto, cuando se producen utilizando los nuevos compuestos, alcanzan un alto nivel de resistencia y estabilidad mecánica. Los nuevos compuestos también pueden emplearse como agentes de fotocurado en composiciones de moldeado, impregnación y recubrimiento como se describen, por ejemplo, en el documento EP 7086. Son ejemplos de tales composiciones, resinas de revestimiento gelatinoso, que están sujetas a estrictos requisitos con respecto a la actividad de curado y la resistencia al amarilleo, y piezas moldeadas reforzada con fibras, por ejemplo, paneles difusores de luz que son planos o tienen corrugación longitudinal o transversal. Las técnicas para producir tales

piezas moldeadas, tales como moldeo manual, moldeo por rociado, moldeo centrífugo o enrollado de filamentos, se describen, por ejemplo, por P.H. Selden en "Glasfaserverstärkte Kunststoffe", página 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-Nueva York 1967. Son ejemplos de artículos que pueden producirse mediante estas técnicas barcas, tableros de fibra o paneles de aglomerado con recubrimiento de doble capa de plástico reforzado con fibra de vidrio, tuberías, contenedores, etc. Otros ejemplos de composiciones de moldeo, impregnación y recubrimiento son revestimientos gelatinosos de resina UP para piezas moldeadas que contienen fibras de vidrio (PRV), tales como hojas corrugadas y laminados de papel. Los laminados de papel pueden estar basados en resinas de urea o resinas de melamina. Antes de la producción del laminado, el revestimiento gelatinoso se produce sobre un soporte (por ejemplo una película). Las nuevas composiciones fotocurables también pueden utilizarse para resinas de moldeo o para artículos de incrustación, por ejemplo componentes electrónicos, etc. El curado se realiza habitualmente utilizando lámparas de mercurio de media presión puesto que son convencionales en el curado por UV. Sin embargo, también hay un interés particular en lámparas menos intensas, por ejemplo del tipo TL 40W/03 o TL40W/05. La intensidad de estas lámparas corresponde aproximadamente a la de la luz solar. También es posible utilizar luz solar directa para el curado. Una ventaja adicional es que la composición de material compuesto puede retirarse de la fuente de luz en un estado plástico parcialmente curado y puede conformarse, teniendo lugar posteriormente el curado completo.

Las composiciones y compuestos de acuerdo con la invención pueden utilizarse para la producción de holografías, guías de ondas, conmutadores ópticos en los que se aprovecha el desarrollo de una diferencia en índice de refracción entre las zonas irradiadas y no irradiadas.

El uso de composiciones fotocurables para técnicas de formación de imágenes y para la producción óptica de soportes de información también es importante. En tales aplicaciones, como se ha descrito anteriormente, la capa (húmeda o seca) aplicada al soporte se irradia como imagen, por ejemplo, a través de una fotomáscara, con luz UV o visible, y las zonas no expuestas de la capa se retiran por tratamiento con un revelador. La aplicación de la capa fotocurable al metal también puede realizarse por electrodeposición. Las zonas expuestas son poliméricas a través de reticulación y por tanto insolubles y permanecen sobre el soporte. Una coloración adecuada produce imágenes visibles. Cuando el soporte es una capa metalizada, el metal puede, después de la exposición y el revelado, grabarse al ácido en las zonas no expuestas o reforzarse mediante galvanizado. De esta manera es posible producir circuitos electrónicos y capas fotorresistentes.

Las composiciones fotopolimerizables pueden usarse además para la producción de vidrio funcional, como se describe, por ejemplo, en el documento JP 10 287450 A.

Las composiciones fotocurables de la invención pueden usarse además para el curado de monómeros cargados, por ejemplo acrilatos con grupos NH_4Cl , etc. Tales composiciones se emplean, por ejemplo, para preparar polielectrolitos o copolímeros correspondientes.

Los fotoiniciadores de la fórmula I son particularmente adecuados para recubrimientos sobre madera, solo emanan un suave olor y no emiten benzaldehído.

La invención también proporciona un proceso para la fotopolimerización compuestos monoméricos, oligoméricos o poliméricos que contienen al menos un doble enlace etilénicamente insaturado, que comprende añadir a los compuestos mencionados anteriormente, al menos un fotoiniciador o mezcla de fotoiniciador como se ha descrito anteriormente e irradiar la composición resultante con radiación electromagnética, por ejemplo luz de una longitud de onda de 200 a 600 nm o con radiación de partículas, tal como por ejemplo haz de electrones o rayos X; así como el uso de un fotoiniciador o mezcla de fotoiniciador como se ha definido anteriormente para la fotopolimerización de compuestos monoméricos, oligoméricos o poliméricos que contienen al menos un doble enlace etilénicamente insaturado.

La invención proporciona adicionalmente el uso de composiciones como se ha descrito anteriormente para producir barnices y pinturas pigmentadas y no pigmentadas, recubrimientos en polvo, tintas de impresión, por ejemplo tintas de impresión serigráfica, tintas para impresión offset, flexoimpresión o por chorro de tinta, placas de impresión, adhesivos, sellos, componentes de encapsulación, composiciones dentales, espumas, compuestos de moldeo, composiciones de material compuesto, recubrimientos de cables de fibra de vidrio, clichés de impresión serigráfica, para producir objetos tridimensionales por medio de estereolitografía, y como material de grabado de imágenes, composiciones fotorresistentes, materiales decolorantes, materiales decolorantes para materiales de grabado de imágenes, para materiales de grabado de imágenes utilizando microcápsulas; así como un proceso para producir barnices y pinturas pigmentados y no pigmentados, recubrimientos en polvo, tintas de impresión, por ejemplo tintas de impresión serigráfica, tintas para impresión offset, flexoimpresión o por chorro de tinta, placas de impresión, adhesivos, sellos, componentes de encapsulación, composiciones dentales, espumas, compuestos de moldeo, composiciones de material compuesto, recubrimientos de cables de fibra de vidrio, clichés de impresión serigráfica, para producir objetos tridimensionales por medio de estereolitografía, y como material de grabado de imágenes, composiciones fotorresistentes, materiales decolorantes, materiales decolorantes para materiales de grabado de imágenes, para materiales de grabado de imágenes utilizando microcápsulas.

La invención también proporciona un sustrato recubierto que está recubierto en al menos una superficie con una composición como se ha descrito anteriormente, y una composición polimerizada o reticulada obtenida curando una composición polimerizable como se ha descrito anteriormente.

5 La fotosensibilidad de las composiciones de acuerdo con la invención se extiende normalmente desde aproximadamente 150 nm en el intervalo de IR. Por ejemplo de aproximadamente 150 nm a la región UV y en la región infrarroja (aproximadamente 20.000 nm, en particular 1200 nm), especialmente de 190 nm a 650 nm (dependiendo de del resto de fotoiniciador, opcionalmente junto con un sensibilizador como se ha descrito anteriormente en el presente documento) y por tanto abarca un amplio intervalo. La radiación adecuada está presente, por ejemplo, en la luz solar o luz de fuentes de luz artificiales. Por consiguiente puede usarse un gran número de las más variadas clases de fuentes de luz. Son adecuadas tanto las fuentes puntuales como radiadores planiformes (conjuntos de lámparas). Son ejemplos: lámparas de arco de carbono, lámparas de arco de xenón, radiadores de mercurio de media presión, alta presión y baja presión dopados, cuando sea adecuado, con haluros metálicos (lámparas de haluro metálico), lámparas de vapor de metal excitado por microondas, lámparas de excímeros, tubos fluorescentes superactínicos, lámparas fluorescentes, lámparas incandescentes de argón, lámparas de destello, por ejemplo lámparas de destello de alta energía, lámparas de reflector fotográfico, haces de electrones y rayos X. La distancia entre la lámpara y el sustrato que va a exponerse puede variar de acuerdo con el uso pretendido y el tipo y la intensidad de la lámpara y puede ser, por ejemplo, de 2 cm a 150 cm. Son especialmente adecuadas fuentes de luz láser, por ejemplo láseres de excímeros, tales como láseres de Kriptón-F para exposición a 248 nm. También pueden utilizarse láseres en el intervalo visible e infrarrojo o NIR. Como alternativa, la radiación actínica se proporciona mediante diodos emisores de luz (LED) o diodos emisores de luz orgánicos (OLED), por ejemplo diodos emisores de luz UV (UV-LED). Dichos LED permiten el encendido y apagado instantáneo de la fuente de luz. Además, los UV-LED tienen generalmente una distribución de longitud de onda estrecha y ofrecen la posibilidad de personalizar la longitud de onda máxima y también proporcionan una conversión eficiente de energía eléctrica en radiación UV.

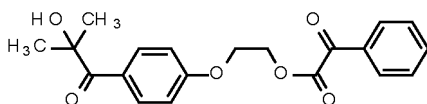
25 Como ya se ha mencionado, el curado de acuerdo con la invención puede realizarse únicamente mediante irradiación con radiación electromagnética. Dependiendo de la composición de la formulación que va a curarse, sin embargo, el curado térmico antes, durante o después de la irradiación es ventajoso.

30 Como se ha mencionado anteriormente, dependiendo de la fuente de luz utilizada es ventajoso en muchos casos emplear un sensibilizador, como se ha descrito anteriormente, cuyo espectro de absorción coincida lo más estrechamente posible con el espectro de emisión de la fuente de radiación.

El curado térmico se realiza por métodos conocidos para la persona experta en la materia. En general, el curado se realiza en un horno, por ejemplo un horno de aire circulante, sobre una placa calefactora o mediante irradiación con lámparas IR. También es posible el curado no asistido a temperatura ambiente, dependiendo del sistema de aglutinante utilizado. Las temperaturas de curado están generalmente entre temperatura ambiente y 150 °C, por ejemplo de 25 a 150 °C o de 50 a 150 °C. En el caso de recubrimientos en polvo o recubrimientos en espiral, las temperaturas de curado pueden ser incluso superiores, por ejemplo hasta 350 °C.

40 Los ejemplos siguientes ilustran la invención con mayor detalle, sin restringir el alcance a dichos ejemplos únicamente. Las partes y porcentajes están, como en el resto de la descripción y en las reivindicaciones, en peso, a menos que se indique lo contrario. Cuando se hace referencia a los radicales alquilo que tienen más de tres átomos de carbono en los ejemplos sin ninguna mención de isómeros específicos, se hace referencia a los n-isómeros en cada caso.

Ejemplo 1: 2-Oxo-2-fenilacetato de 2-[4-(2-hidroxi-2-metil-propanoil)fenoxi]etilo



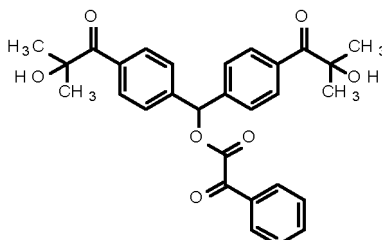
Acilación de α -hidroxicetona con cloruro de ácido fenilgloxílico.

45 Se disuelven 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-metil-propan-1-ona (Irgacure® 2959, BASF) (3,36 g, 15 mmol) y 4-dimetilaminopiridina (0,1 g) en 30 ml de piridina seca. A esta solución se añade a 5-10 °C la solución de cloruro de 2-oxo-2-fenil-acetilo (2,48 g, 15 mmol) en 30 ml de diclorometano y la mezcla resultante se agita durante 1 h a temperatura ambiente. Después, esto se diluye con 300 ml de agua y la capa orgánica se separa. La fase acuosa se extrae con 50 ml de diclorometano. Las fases orgánicas combinadas se lavan con 3 x 50 ml de HCl 2 M y 30 ml de NaHCO₃ 1 M, después se secan sobre MgSO₄ y se evaporan. El residuo se somete a cromatografía sobre 130 g de gel de sílice con hexano-acetato de etilo para proporcionar 4,08 g del compuesto del título en forma de un aceite espeso que se solidifica después de un periodo de reposo. La recristalización en hexano-diclorometano proporciona la muestra analíticamente pura en forma de cristales de color blanco, pf. 52-54 °C.

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, δ ppm): 8,08 (d, 2H), 8,04 (d, 2H), 7,68 (t, 1H), 7,54-7,50 (m, 2H), 6,98 (d, 2H), 4,81-4,79 (m, 2H, CH_2), 4,42-4,40 (m, 2H, CH_2), 4,20 (s, 1H, OH), 1,63 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100,62 MHz, δ ppm): 202,59, 185,80, 163,51, 161,92, 135,12, 132,46, 132,26, 130,05, 128,96, 126,68, 114,17, 76,00, 65,56, 63,76, 28,63.

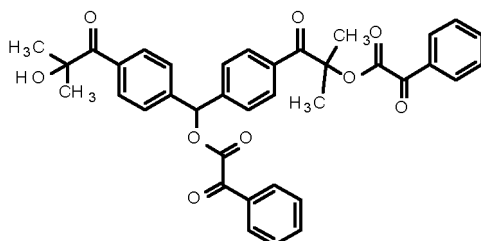
5 **Ejemplo 2: 2-Oxo-2-fenilacetato de bis[4-(2-hidroxi-2-metil-propanoil)fenil]metilo**



Una solución de cloruro de 2-oxo-2-fenil-acetilo (12 g, 71 mmol) y 1,1'-[(hidroximetileno)di-4,1-fenileno]bis[2-hidroxi-2-metil-1-propanona, (21 g, 59 mmol; preparada de acuerdo con el ejemplo 6 de la solicitud de patente WO2004/099262) en 40 ml de tetrahidrofurano se enfría a 0 °C en un baño de hielo. Se añade gota a gota trietilamina (9 g, 89 mmol) durante 45 min con agitación a 0 °C y 5 °C. Después de 1,5 h, se deja que la temperatura alcance 25 °C durante una noche. La mezcla de reacción se vierte sobre agua helada, se extrae con acetato de etilo; las fases orgánicas se lavan con agua a pH 6 y se evaporan rotatoriamente. El residuo se somete a cromatografía sobre gel de sílice con diclorometano: acetato de etilo 9:1 para dar dos productos principales. El más polar es el compuesto 2, 14,0 g (49 %), obtenido en forma de un aceite viscoso de color amarillo.

15 RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, δ ppm): 8,06 (d, 4H), 7,95 (d, 2H), 7,66 (t, 1H), 7,48-7,53 (m, 6H), 7,18 (s, 1H), 3,88 (s a, 2 OH), 1,61 (s, 12H).

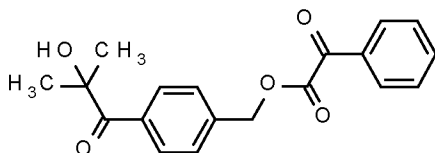
Ejemplo 3: 2-Oxo-2-fenil-acetato de [[4-(2-hidroxi-2-metil-propanoil)fenil]-[4-[2-metil-2-(2-oxo-2-fenil-acetil)oxi-propanoil]fenil]metilo]



20 Este compuesto se aísla por cromatografía en columna como el producto menos polar después del experimento del 2. Aceite viscoso de color amarillo, 9,0 g (24 %).

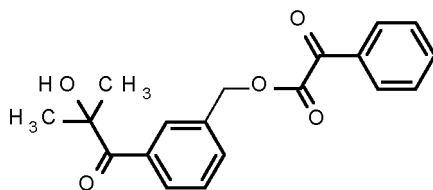
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, δ ppm): 8,13 (d, 2H), 8,07 (d, 2H), 7,94 (d, 2H), 7,64-7,70 (m, 3H), 7,47-7,58 (m, 7H), 7,36 (t, 2H), 7,17 (s, 1H), 3,86 (s, 1 OH), 1,89 (s, 6H), 1,63 (s, 6H).

Ejemplo 4: 2-Oxo-2-fenil-acetato de [4-(2-hidroxi-2-metil-propanoil)fenil]metilo



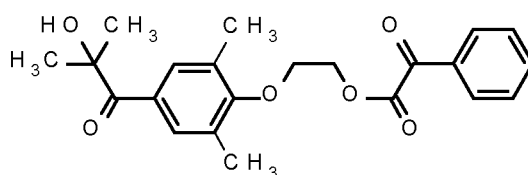
25 El producto del ejemplo 4 se prepara a partir de 2-hidroxi-1-[4-(hidroximetil)fenil]-2-metil-1-propanona, (obtenida de acuerdo con el documento EP 1763499) por reacción con cloruro de 2-oxo-2-fenil-acetilo como se describe en el Ejemplo 1. Aceite de color amarillo después de cromatografía.
RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ ppm): 8,10-7,40 (m, 9ArH), 5,18 (s, 2H, CH_2), 4,02 (s, 1H, OH), 1,61 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$).

30 **Ejemplo 5: 2-Oxo-2-fenil-acetato de [3-(2-hidroxi-2-metil-propanoil)fenil]metilo**



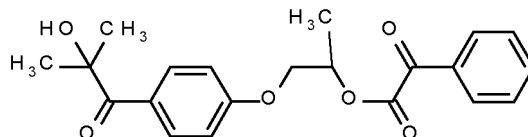
- 5 El compuesto del título se prepara de manera análoga al Ejemplo 4 a partir de 2-hidroxi-1-[3-(hidroximetil)fenil]-2-metil-propan-1-ona (preparada como se describe por Zhang, Yongbo; Wang, Yanchao; Wang, Yapeng; Song, Huaihai; Wang, Zhigang, en los documentos WO 2012062041A1, CAN 156:638512, AN 2012:705188) y cloruro de 2-oxo-2-fenil-acetilo. Aceite de color ligeramente amarillo, RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 8,10-7,40 (m, 9 ArH), 5,10 (s, 2H, CH₂), 4,0 (s, 1H, OH), 1,63 (s, 6H, 2xCH₃).

Ejemplo 6: 2-Oxo-2-fenil-acetato de 2-[4-(2-hidroxi-2-metil-propanoil)-2,6-dimetil-fenoxi]etilo



- 10 El compuesto del título se prepara de manera análoga al Ejemplo 1 a partir de 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxietoxi)-3,5-dimetil-fenil]-2-metil-1-propanona (preparada como se describe por Nakamura, Masaki, documentos JP 2009143972A, CAN 151:111890, AN 2009:790996) y cloruro de 2-oxo-2-fenil-acetilo. Aceite de color ligeramente amarillo, RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 8,10-7,40 (m, 7 ArH), 4,7 (m, 2H, CH₂), 4,3 (m, 2H, CH₂), 4,1 (s, 1H, OH), 2,4 (s, 2 x CH₃), 1,63 (s, 6H, 2xCH₃).

15 **Ejemplo 7: 2-Oxo-2-fenil-acetato de [2-[4-(2-hidroxi-2-metil-propanoil)fenoxi]-1-metil-etilo]**



- 20 El intermedio clave para el título es 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxipropoxi)fenil]-2-metil-propan-1-ona que se sintetiza a partir de 1-fenoxipropan-2-ol de manera análoga a la síntesis de Irgacure 2959 como se describe por Koehler, Manfred; Ohngemach, Joerg; Wehner, Gregor; Gehlhaus, Juergen., documento WO 8605778A1 (1986). Sólido de color blanco, pf 75-76 °C, RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 8,05 (d, 2 ArH), 6,95 (d, 2 ArH), 4,35 (m, 1H), 4,25 (s a, OH), 4,05-3,90 (m, CH₂), 2,45 (s, OH), 1,64 (s, 2 x CH₃), 1,30 (d, CH₃).

- 25 Este intermedio se esterifica con cloruro de 2-oxo-2-fenil-acetilo como se describe en el Ejemplo 1. El producto se aísla en forma de un aceite espeso de color ligeramente amarillo. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 8,15-7,00 (m, 9 ArH), 5,70 (m, 1H), 4,25 (m, CH₂), 4,20 (s a, OH), 1,70 (s, 2 x CH₃), 1,60 (d, CH₃).

Ejemplo de aplicación

Ejemplo A1: Fotocurado de una composiciones polimerizable por radicales

Formulación A: Barniz de acrilato de poliéster/poliéter

- 30 Una composición de barniz de acrilato fotocurable se prepara mezclando los siguientes ingredientes:

80 %	de Laromer PO94F (acrilato de poliéter que contiene grupos, proporcionado por BASF)
20 %	de Laromer PE9079 (acrilato de poliéster; proporcionado por BASF)

Formulación B: Barniz de sobreimpresión epoxi

Una composición de barniz de sobreimpresión epoxi fotocurable se prepara mezclando los siguientes ingredientes:

47,8%	Laromer LR8986 (epoxiacrilato aromático; BASF),
38,0%	Laromer PO77F (acrilato de poliéter que contiene grupos amino, BASF),
14,0%	Laromer DPGDA (diacrilato de tripropilen glicol, BASF)
0,2%	EFKA 3030 (agente nivelante de polisiloxano modificado orgánicamente, EFKA)

5 El compuesto que va a probarse (listado en la Tabla 1 posterior) se disuelve en la formulación de recubrimiento curable por radicales A o en la formulación B. Después, esta solución se aplica con una espátula sobre un cartón blando (100 x 150 mm, espesor de película húmeda 12 µm). Las muestras de cartón se colocan en un aparato de fotocurado IST-METZ con una correa móvil y un reflector de espejo frío y después se someten a fotocurado mediante irradiación al aire con una lámpara de mercurio de baja presión (200 W), montada 1,5 cm por encima de la correa. La calidad del fotocurado se evalúa inmediatamente después de la irradiación mediante la prueba de resistencia al frote en seco (DRR): un curado satisfactorio se consigue cuando la superficie recubierta está libre de cualquier rastro después de frotarla con un pañuelo de papel.

10 La reactividad del fotoiniciador se cuantifica mediante la velocidad de curado definida como la velocidad máxima de la correa (en m/minuto) a la que todavía se obtiene un curado satisfactorio (prueba DRR superada). Los resultados se resumen en la Tabla 1. La Tabla 2 resume compuestos de comparación, probados en las formulaciones idénticas.

Tabla 1:

Compuesto de ejemplo N.º (% en peso)	Composición de recubrimiento curable por radicales	Velocidad de curado [m/s]
1 (4 %)	Formulación A	80
1 (4 %)	Formulación B	60

Tabla 2:

Compuesto (% en peso)	Composición de recubrimiento curable por radicales	Velocidad de curado [m/s]
Irgacure 184 *1 (4 %)	Formulación A	55
Darocur 1173 *2 (4 %)	Formulación A	65
Irgacure 2959 *3 (4 %)	Formulación A	60
Irgacure 184 *1 (4 %)	Formulación B	55

*1 Fenil-1-hidroxiclohexil cetona (proporcionada por BASF)
 *2 2-Hidroxi-2-metil-1-fenil-propanona (proporcionada por BASF)
 *3 2-Hidroxi-1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-metil-1-propanona (proporcionada por BASF)

Ejemplo A2: Comparación de volatilidad

15 La volatilidad sustancialmente inferior de los compuestos de la invención se demuestra realizando el análisis termogravimétrico (TGA). Una pequeña muestra (aproximadamente 10 mg) se calienta en una atmósfera de nitrógeno a 10 °C/min en el crisol abierto del aparato de TGA. Se registra una temperatura después de la cual se ha evaporado el 10 % de la muestra. Cuanto mayor sea esta temperatura, menor es la volatilidad. Los resultados se recogen en la tabla 3.

20

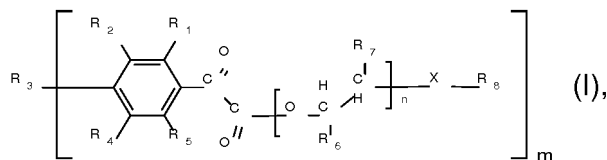
Tabla 3:

Muestra	Temp. hasta pérdida de 10 % de peso (°C)
Compuesto del ejemplo 1	287
Irgacure 2959 *1	216
Dacorur MBF *2	134
Darocur 1173 *3	113

*1 2-Hidroxi-1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-metil-1-propanona (proporcionada por BASF)
 *2 oxo bencenoacetato de metilo
 *3 2-Hidroxi-2-metil-1-fenil-propanona (proporcionada por BASF)

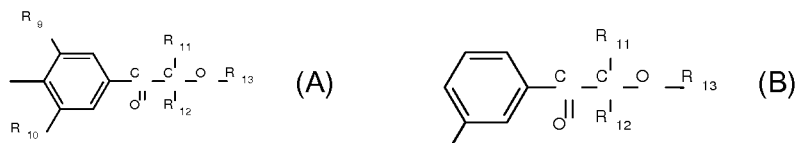
REIVINDICACIONES

1. Compuestos de la fórmula I



en la que

- 5 **m** es 1;
R₁, **R₂**, **R₄** y **R₅** independientemente unos de otros son hidrógeno, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₇, fenilo, alcoxi C₁-C₄, cicloalcoxi C₅-C₇ o fenoxi;
R₃, si **m** es 1, tiene uno de los significados como se han dado anteriormente para R₁, R₂, R₄ y R₅;
R₆ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄;
10 **R₇** es hidrógeno y si R₆ es hidrógeno, entonces R₇ puede ser adicionalmente alquilo C₁-C₄;
R₈ es el grupo A o B

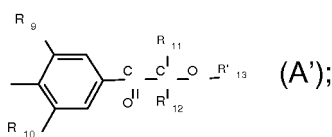


X es O, O-CH₂- u -O(CHR₁₄)-;
n es 0-10;

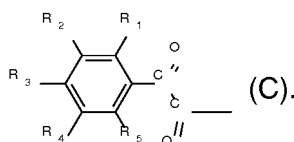
15 **con la condición de que**

- (i) si **n** es 0 y **X** es O, entonces **R₈** es un grupo A;
(ii) si **n** es distinto de 0, entonces **X** es O y **R₈** es el grupo A;

- 20 **R₉** y **R₁₀** independientemente unos de otros son hidrógeno o alquilo C₁-C₄;
R₁₁ y **R₁₂** independientemente unos de otros son alquilo C₁-C₄ o forman junto con el átomo de C al que están unidos un anillo carbocíclico saturado de 5 a 7 miembros;
R₁₃ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₇, 2-tetrahidropiraniolo o Si(alquilo C₁-C₄)₃;
R₁₄ es un grupo A'



- 25 y **R'₁₃** tiene uno de los significados que se han dado para R₁₃ o es el grupo C



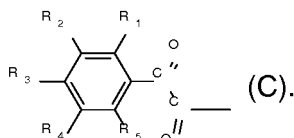
2. Compuestos de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, en la que **m** es 1;

- R₁**, **R₂**, **R₄** y **R₅** son hidrógeno;
30 **R₃** tiene uno de los significados que se han dado anteriormente para R₁, R₂, R₄ y R₅; **R₆** es hidrógeno o alquilo C₁-C₄;
R₇ es hidrógeno,
R₈ es el grupo A o B
X es O, O-CH₂- u -O(CHR₁₄)-;
35 **n** es 0 o 1;

con la condición de que

- (i) si n es 0 y X es O, entonces R_8 es un grupo A;
- (ii) si n es distinto de 0, entonces X es O y R_8 es el grupo A;

- 5 R_9 y R_{10} son hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ;
- R_{11} y R_{12} son alquilo C_1-C_4 ;
- R_{13} es hidrógeno,
- R_{14} es un grupo A'; y
- R'_{13} tiene uno de los significados que se han dado para R_{13} o es el grupo C



- 10 3. Una composición fotopolimerizable que comprende
 - (A) al menos un compuesto fotopolimerizable etilénicamente insaturado y
 - (B) al menos un fotoiniciador de acuerdo con la reivindicación 1.
- 4. Una composición fotopolimerizable de acuerdo con la reivindicación 3, que adicionalmente al componente (B) comprende al menos un fotoiniciador adicional (C) y/o coinicioadores adicionales (D) y/u otros aditivos.
- 15 5. Una composición polimerizable de acuerdo con la reivindicación 3, que comprende del 0,05 al 15 % en peso, preferentemente del 0,1 al 10% en peso, del compuesto fotoiniciador basado en la composición total.
- 6. Un proceso para la fotopolimerización de compuestos monoméricos, oligoméricos o poliméricos que contienen al menos un doble enlace etilénicamente insaturado, que comprende añadir a los compuestos monoméricos, oligoméricos o poliméricos al menos un fotoiniciador de acuerdo con la reivindicación 1 e irradiar la composición resultante con radiación electromagnética o de partículas.
- 20 7. Uso de un fotoiniciador de acuerdo con la reivindicación 1 para la fotopolimerización de compuestos monoméricos, oligoméricos o poliméricos que contienen al menos un doble enlace etilénicamente insaturado.
- 8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6 para la preparación de barnices y pinturas pigmentadas y no pigmentadas, recubrimientos en polvo, tintas de impresión, por ejemplo tintas de impresión serigráfica, tintas para impresión offset, flexoimpresión o por chorro de tinta, placas de impresión, adhesivos, sellos, componentes de encapsulación, composiciones dentales, espumas, compuestos de moldeo, composiciones de material compuesto, recubrimientos de cables de fibra de vidrio, clichés de impresión serigráfica, para producir objetos tridimensionales por medio de estereolitografía, y como material de grabado de imágenes, composiciones fotorresistentes, materiales decolorantes, materiales decolorantes para materiales de grabado de imágenes, para materiales de grabado de imágenes utilizando microcápsulas.
- 25 9. Uso de una composición polimerizable fotopolimerizable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3-5 para producir barnices y pinturas pigmentadas y no pigmentadas, recubrimientos en polvo, tintas de impresión, por ejemplo tintas de impresión serigráfica, tintas para impresión offset, flexoimpresión o por chorro de tinta, placas de impresión, adhesivos, sellos, componentes de encapsulación, composiciones dentales, espumas, compuestos de moldeo, composiciones de material compuesto, recubrimientos de cables de fibra de vidrio, clichés de impresión serigráfica, para producir objetos tridimensionales por medio de estereolitografía, y como material de grabado de imágenes, composiciones fotorresistentes, materiales decolorantes, materiales decolorantes para materiales de grabado de imágenes, para materiales de grabado de imágenes utilizando microcápsulas.
- 30 10. Un sustrato recubierto, recubierto en al menos una superficie con una composición de acuerdo una cualquiera de las reivindicaciones 3-5.
- 40 11. Una composición polimerizada o reticulada obtenida curando una composición polimerizable de acuerdo una cualquiera de las reivindicaciones 3-5.