

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 881**

51 Int. Cl.:

**C07F 9/32** (2006.01)

**C07F 9/36** (2006.01)

**C08F 2/50** (2006.01)

**G03F 7/029** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.05.2015 PCT/EP2015/061910**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2015 WO15181332**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2015 E 15727608 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 3149013**

54 Título: **Fotoiniciadores de óxido de acilfosfina multifuncionales**

30 Prioridad:

**30.05.2014 IT VA20140017**

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

**01.04.2019**

73 Titular/es:

**IGM RESINS ITALIA S.R.L. (100.0%)  
Via Vincenzo Monti, 8  
20123 Milano (MI), IT**

72 Inventor/es:

**NORCINI, GABRIELE;  
MORONE, MARIKA;  
BERNINI FREDDI, ANDREA;  
FLORIDI, GIOVANNI y  
LI BASSI, GIUSEPPE**

74 Agente/Representante:

**TORNER LASALLE, Elisabet**

Observaciones:

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

ES 2 706 881 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 de óxido de acilfosfina multifuncionales

Campo técnico

5 La presente invención versa acerca de óxidos multifuncionales de mono y bisacilfosfina, que son útiles como fotoiniciadores, y acerca de composiciones fotocurables que comprenden dichos fotoiniciadores.

Técnica antecedente

10 Se utilizan composiciones curables por radiación en muchas industrias incluyendo, sin limitación, revestimientos para diversos sustratos tales como hormigón, metal, cerámica, vidrio, plástico, materiales compuestos y textiles. El curado de la composición se logra mediante fotoiniciadores, que absorben la energía UV y reaccionan para generar radicales libres que, a su vez, reaccionan con enlaces dobles en la composición (por ejemplo, grupos acrilato) para formar nuevos radicales libres (es decir, la etapa de inicio).

15 Por desgracia, cuando se utilizan las composiciones curables por radiación para embalajes para alimentos, juguetes o aplicaciones dentales, la cantidad de fotoiniciadores y de productos degradables afines que son capaces de salirse del revestimiento curado por difusión al medio circundante (migración) es un problema crítico. Normalmente, los compuestos de bajo peso molecular no están completamente construidos en la red polimérica y son propensos a ser extraídos o a salirse de la composición curada por difusión. Por lo tanto, existe un esfuerzo continuo en el diseño de fotoiniciadores que tienen una tendencia reducida a salirse por migración o a ser extraídos de la composición curada.

20 Un enfoque para superar estos problemas es el uso de fotoiniciadores que contienen un resto etilénicamente insaturado, por ejemplo los documentos WO 2006/056541, WO 2004/103580 y AU 200/3205731 describen derivados de óxidos de acilfosfina con una funcionalidad (met)acrilada. El grupo etilénicamente insaturado permite que se incorpore el fotoiniciador en la estructura polimérica durante el procedimiento de curado.

25 Un enfoque alternativo es el uso de fotoiniciadores de mayor tamaño molecular, que tienen una mayor probabilidad de quedar bloqueados en los productos curados, lo que tiene como resultado niveles reducidos de productos migrables y/o extraíbles. Esta solución se divulga en los documentos US 6.296.986, US 7.354.957, US 7.166.647, EP 1616921 y EP 1674499. También es posible combinar las ventajas de mayor tamaño molecular y una insaturación etilénica en el mismo compuesto, según se divulga en el documento US 2012/0046376.

30 Sin embargo, el experto en la técnica sabe que ambos tipos de fotoiniciadores tienen tendencia a perder la reactividad. Por lo tanto, a menudo se requieren cantidades considerables de sustancias activas para alcanzar la velocidad deseada de curado, aumentando también, de ese modo, la viscosidad hasta un nivel no deseable para un gran número de aplicaciones de composiciones curables por radiación, tales como, por ejemplo, una impresión por chorro de tinta. Por desgracia, por encima de una concentración de un 10-12% de materiales funcionales no de acrilato, bien comienzan a comportarse como plastificantes o únicamente reducen la densidad reticulante de la película curada hasta un punto en el que se deterioran sus propiedades mecánicas.

35 Además, la presencia de un grupo etilénicamente insaturado limita la estabilidad térmica y de almacenamiento de estos fotoiniciadores.

Además, se pueden limitar la solubilidad y la compatibilidad con el sistema fotocurable de ciertos fotoiniciadores, tales como los de peso molecular elevado o que contienen grupos insaturados.

40 Eso significa que continúa habiendo una demanda de otros fotoiniciadores que no migren y tienen una reactividad y una compatibilidad mejoradas con sistemas curables por radiación.

45 Los óxidos de mono y bisacilfosfina son utilizados de forma generalizada como fotoiniciadores en composiciones curables por radiación. Son altamente reactivos y no amarillean y tienen una banda de absorción pequeña en torno a 350-420 nm que también hacen que sean adecuados para lámparas LED. Todas estas características hacen de los óxidos de acilfosfina una clase única de fotoiniciadores adecuados para una amplia gama de aplicaciones. Por desgracia, muestran los mismos límites aplicativos mencionados anteriormente.

50 Los inventores han descubierto ahora una serie de fotoiniciadores multifuncionales de óxido de mono y bisacilfosfina novedosos, que no contienen grupos etilénicamente insaturados fotocurables, con buena solubilidad, de reactividad y de estabilidad elevadas, y una tendencia muy baja a migrar y/o a ser extraídos. Estos óxidos multifuncionales de mono y bisacilfosfina pueden obtenerse como el producto de reacción de un compuesto multifuncional que contiene tres o más grupos reactivos, también definidos como núcleo, con un compuesto que contiene un grupo de óxido de mono o bisacilfosfina.

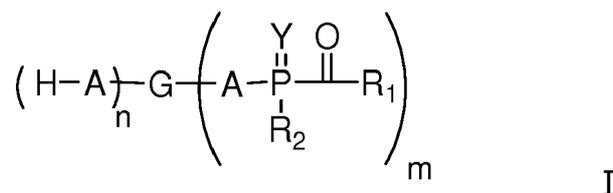
Sorprendentemente, muestran una reactividad por unidad de fósforo superior a la reactividad de los fotoiniciadores monofuncionales de óxido de acilfosfina. Al contrario, los fotoiniciadores de la técnica anterior descritos en los

documentos WO 2012/0046376, US 7.354.957 y US 7.166.647 tienen una menor reactividad y deben ser dosificados en mayores cantidades en las composiciones fotocurables.

Al mismo tiempo, el peso molecular relativamente pequeño del núcleo hace que los fotoiniciadores sean sumamente solubles en composiciones fotocurables, especialmente en composiciones fotocurables de revestimiento.

5 Descripción de la invención

Un objeto fundamental de la presente invención son los fotoiniciadores de la fórmula I:



en la que:

10 cada A representa, independientemente entre sí, O, S, NR<sub>3</sub>;

G es un residuo del compuesto multifuncional (núcleo) G-(A-H)<sub>m+n</sub>, representando cada A-H un grupo alcohólico o amino o tiol;

15 m y n son ambos números enteros y m+n está comprendido entre 3 y 10;

m está comprendido entre 3 y 8;

20 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> son, independientemente entre sí, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> y cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, cada uno de los cuales está ininterrumpido o interrumpido por uno o más átomos de oxígeno y/o de azufre y/o uno o más grupos imino sustituidos o no sustituidos, o son un radical heterocíclico de cinco a seis miembros que contiene átomos de oxígeno y/o de nitrógeno y/o de azufre, pudiendo ser sustituido cada uno de dichos radicales por arilo, alquilo, ariloxi, alcoxi, heteroátomos y/o radicales heterocíclicos;

25 R<sub>2</sub> también puede ser R<sub>1</sub>-(C=O)-;

Y es O o S;

R<sub>3</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

30 con la salvedad de que los fotoiniciadores de la fórmula I no contengan grupos etilénicamente insaturados fotocurables.

Otro objeto de la presente invención es una composición fotocurable que comprende:

35 a) desde 0,05 hasta 20% en peso (% en peso), preferentemente desde 0,2 hasta 10% en peso, de al menos un fotoiniciador de la fórmula I;

b) desde 30 hasta 99,9% en peso, preferentemente desde 50 hasta 98,9% en peso, de al menos un compuesto etilénicamente insaturado.

Un objeto de la presente invención es un procedimiento para fotocurar la composición fotocurable descrita anteriormente, procedimiento que comprende las siguientes etapas:

40 I) proporcionar dicha composición fotocurable;

II) fotocurar la composición fotocurable con una fuente de luz.

Descripción detallada de la invención

Preferentemente, en la fórmula I, m+n está comprendido entre 3 y 8, y más preferentemente entre 3 y 6.

45 Preferentemente, en la fórmula I, m está comprendido entre 3 y 6 y, más preferentemente entre 3 y 5.

Cuando n es distinto de 0, los compuestos de la fórmula I tienen grupos alcohólicos libres y/o grupos amino y/o grupos tiol.

En una realización de la presente invención, en la fórmula I, A es únicamente oxígeno. En este caso  $G-(A-H)_{m+n}$  es un compuesto polihidroxi, que puede seleccionarse entre polioles monoméricos, oligoméricos y poliméricos, y mezclas de los mismos.

5 Ejemplos de polioles monoméricos y oligoméricos adecuados son glicerol, diglicerol, triglicerol, trietanolamina, propano de trimetilol, propano de ditrimetilol, pentaeritritol, dipentaeritritol, alcoholes de azúcar, tales como sorbitol, manitol y xilitol, mezclas de los mismos.

Ejemplos de polioles poliméricos son compuestos alcoxilados, poliéteres de polihidroxi, que pueden ser tanto alifáticos o aromáticos, poliésteres de polihidroxi, poliamidas de polihidroxi, poliimidas de polihidroxi, policarbonatos de polihidroxi; copolímeros de alcoholes estireno-alilo.

10 Los compuestos alcoxilados son particularmente preferentes para la realización de la presente invención. Los ejemplos de tales compuestos alcoxilados son polioles monoméricos y oligoméricos mencionados anteriormente, que han sido alcoxilados, por ejemplo etoxilados y/o propoxilados y/o butoxilados. Otros ejemplos adecuados son las poliaminas lineales o ramificadas descritas a continuación, que han sido alcoxiladas, y diaminas polialcoxiladas, tales como etilendiamina etoxilada y 1,3-propilendiamina etoxilada. En los compuestos alcoxilados de la invención,  
15 cada grupo reactivo hacia el óxido de alquileo puede aportar desde 0 hasta 15 unidades de alcoxi, preferentemente desde 1 hasta 6 unidades de alcoxi.

En una realización preferente, se elige  $G-(A-H)_{m+n}$  entre polioles monoméricos y oligoméricos.

En otra realización preferente, se elige  $G-(A-H)_{m+n}$  entre polioles monoméricos y oligoméricos que han sido etoxilados y/o propoxilados. Según otra realización de la presente invención, en la fórmula I A es únicamente azufre.

20 En este caso,  $G-(A-H)_{m+n}$  es un compuesto de politiol, que puede obtenerse, por ejemplo, mediante la reacción de esterificación de un ácido orgánico mercapto con un poliol tal como, por ejemplo, trimetilolpropano, tris-(tioglicolato), pentaeritritol, tetraquis-(tioglicolato), propano de trimetilol, tris-( $\beta$ -tiopropionato), pentaeritritol, tetraquis-( $\beta$ -tiopropionato), dipentaeritritol poli( $\beta$ -tiopropionato), etc. La expresión compuesto de politiol también incluye poliéteres que contienen un grupo tiol terminal, politioéteres que contienen un grupo tiol terminal, compuestos de tiol obtenidos  
25 mediante una reacción de un compuesto poliepoxi con sulfuro de hidrógeno; y compuestos tiol que contienen grupos tiol terminales que se obtienen mediante una reacción de un compuesto de politiol con un compuesto de epoxi.

Según una realización adicional de la presente invención, en la fórmula I, A es únicamente nitrógeno, por lo que  $G-(A-H)_{m+n}$  es una poliamina lineal o ramificada. La poliamina puede ser elegida, por ejemplo, entre polietileniminas, polivinilaminas, polialquilenglicoles sustituidos por poliamina, poli(met)acrilato sustituidos por poliamina, poliésteres sustituidos por amina, poliaminoácidos, amodimeticonas, polialquilenamias, tales como polietilenamina, y mezclas de los mismos. Ejemplos específicos son dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, espermidina, espermina, 4-aminometil-1,8-octanodiamina, N-(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina y N,N'-bis(3-aminopropil) etilendiamina.  
30

En la fórmula I, A puede ser una mezcla de oxígeno y/o de nitrógeno y/o de azufre. En este caso,  $G-(A-H)_{m+n}$  también puede ser un compuesto que contiene distintos grupos funcionales, por ejemplo grupos amino y grupos hidroxilo. Ejemplos de estos compuestos son dietanolamina y tris(hidroximetil) aminometano.  
35

Preferentemente,  $G-(A-H)_{m+n}$  tiene un peso molecular promedio en número no superior a 1500, más preferentemente no superior a 800 y lo más preferentemente no superior a 500.

40 Preferentemente, se elige  $G-(A-H)_{m+n}$  entre glicerol, glicerol etoxilado y/o propoxilado, diglicerol, diglicerol etoxilado y/o propoxilado, trimetilolpropano, trimetilolpropano etoxilado y/o propoxilado, ditrimetilolpropano, ditrimetilolpropano etoxilado y/o propoxilado, pentaeritritol, pentaeritritol etoxilado y/o propoxilado, dipentaeritritol, dipentaeritritol etoxilado y/o propoxilado, sorbitol, sorbitol etoxilado y/o propoxilado.

Otros  $G-(A-H)_{m+n}$  preferentes son trietanolamina, trietanolamina etoxilada y/o propoxilada, 4-aminometil-1,8-octanodiamina, N-(2-Aminoetil)-1,3-propanodiamina, tris(hidroximetil) aminometano, dietanolamina, dietanolamina etoxilada y/o propoxilada, 1-tioglicerol, N,N'-bis(3-aminopropil) etilendiamina.  
45

El residuo G adecuado para la realización de la presente invención no contiene grupos etilénicamente insaturados fotocurables.

En la Fórmula 1 de la presente divulgación:

50 alquilo  $C_1-C_{18}$  que puede ser no sustituido o sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alcoxi, heteroátomos y/o radicales heterocíclicos es, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2- etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, heptadecilo, octadecilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, bencilo, 1-feniletilo, 2-feniletilo,  $\alpha,\alpha$ -dimetilbencilo, benzhidrilo, p-tolilmetilo, 1-(p-butilfenil)etilo, p-clorobencilo, 2,4-diclorobencilo, p-metoxibencilo, m-etoxibencilo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo, 6-hidroxihexilo, 2-metoxietilo, 2-metoxipropilo, 3-metoxipropilo, 4-metoxibutilo, 6-metoxihexilo, 2-etoxietilo, 2-etoxipropilo, 3-etoxipropilo, 4-etoxibutilo o 6-etoxihexilo, 2-metoxicarboniletilo, 2-  
55

5 etoxicarboniletilo, 2-butoxicarbonilpropilo, 1,2-di(metoxicarbonil) etilo, 2- butoxietilo, dietoximetilo, dietoxietilo, 1,3-dioxolan-2-ilo, 1,3-dioxan-2-ilo, 2-metil-1,3-dioxolan-2-ilo, 4-metil- 1,3-dioxolan-2-ilo, 2-isopropoxietilo, 2-butoxiopropilo, 2-octiloxietilo, clorometilo, 2-cloroetilo, triclorometilo, trifluorometilo, 1,1-dimetil-2-cloroetilo, 2-metoxiisopropilo, butiltioetilo, 2-dodeciltioetilo, 2-feniltioetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-aminoetilo, 2-aminopropilo, 3-aminopropilo, 4-aminobutilo, 6-aminohexilo, 2-metilaminoetilo, 2-metilaminopropilo, 3-metilaminopropilo, 4-metilaminobutilo, 6-metilaminohexilo, 2-dimetilaminoetilo, 2-dimetilaminopropilo, 3-dimetilaminopropilo, 4-dimetilaminobutilo, 6-dimetilaminohexilo, 2-hidroxi-2,2- dimetiletilo, 2-fenoxietilo, 2-fenoxipropilo, 3-fenoxipropilo, 4-fenoxibutilo, 6-fenoxihexilo;

10 arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, que es no sustituido o sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alcoxi, heteroátomos y/o radicales heterocíclicos es, por ejemplo, fenilo, tolilo, xililo, 4-bifenililo, 2-, 3- o 4-clorofenilo, 2,6- o 2,4-diclorofenilo, 2,4,6-triclorofenilo, 2-, 3- o 4-fluorofenilo, 2,6- o 2,4- fluorofenilo, 2,4,6- trifluorofenilo, 2-, 3- o 4-metilfenilo, 2,6- o 2,4-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2-, 3- o 4-etilfenilo, 2,6- o 2,4-dietilfenilo, 2- 3- o 4-isopropilfenilo, 2-, 3- o 4-terc-butilfenilo, dodecilfenilo, 2-, 3- o 4-metoxifenilo, 2,6- o 2,4-dimetoxifenilo, 2-, 3- o 4- etoxifenilo, 2,6- o 2,4-dietoxifenilo, hexiloxifenilo, α-naftilo, β-naftilo, metilnaftilo, isopropilnaftilo, cloronaftilo, etoxinaftilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2,6-dimetoxifenilo, 2,6-diclorofenilo, 4-bromofenilo, 2- o 4-nitrofenilo, 2,4- o 2,6-dinitrofenilo, 4-dimetilaminofenilo, 4-acetilfenilo, metoxietilfenilo y etoximetilfenilo;

15 cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> que es no sustituido o sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alcoxi, heteroátomos y/o radicales heterocíclicos es, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, ciclododecilo, metilciclopentilo, 2,5-dimetilciclopentilo, metilciclohexilo, 2,6-dimetilciclohexilo, 2,6-dietilciclohexilo, butilciclohexilo, metoxiciclohexilo, 2,6-dimetoxiciclohexilo, 2,6-dietoxiciclohexilo, butiltiociclohexilo, clorociclohexilo, 2,6-diclorociclohexilo, 2,5-diclorociclopentilo, y un sistema bicíclico saturado o insaturado, por ejemplo norbornilo o norbomenilo, un sistema tricíclico, tal como, por ejemplo, adamantilo, un radical heterocíclico que contiene átomos de oxígeno y/o de nitrógeno y/o de azufre de cinco a seis miembros es, por ejemplo, furilo, tiofenilo, pirrilo, piridilo, indolilo, benzoxazolilo, dioxolilo, dioxilo, bencimidazolilo, benzotiazolilo, dimetilpiridilo, metilquinolilo, dimetilpirrilo, metoxifurilo, dimetoxipiridilo, difluoropiridilo, metiltiofenilo, isopropiltiofenilo y terc-butiltiofenilo.

20 Preferentemente, R<sub>1</sub> es fenilo, tolilo, xililo, 2-, 3- o 4-clorofenilo, 2,6- o 2,4-diclorofenilo, 2,4,6-triclorofenilo, 2-, 3- o 4-metilfenilo, 2,6- o 2,4-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2-, 3- o 4-etilfenilo, 2,6- o 2,4-dietilfenilo, 2-, 3- o 4-iso-propilfenilo, 2-, 3- o 4-terc-butilfenilo, 2-, 3- o 4-metoxifenilo, 2,6- o 2,4-dimetoxifenilo, 2,6- o 2,4-dietoxifenilo, α-naftilo, β-naftilo, metilnaftilo, 4-bromofenilo, 2- o 4-nitrofenilo, 2,4- o 2,6- dinitrofenilo, 4-dimetilaminofenilo, 4-acetilfenilo, ciclopentilo, ciclohexilo, 2,5-dimetilciclopentilo, 2,6-dimetilciclohexilo, 2,6-dietilciclohexilo, 2,6-dimetoxiciclohexilo, 2,6-dietoxiciclohexilo, 2,6-diclorociclohexilo, 2,5-diclorociclopentilo, adamantilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, decilo, 25 dodecilo, 2- o 3-furilo, 2- o 3-tiofenilo, 2- o 3-pirrilo y dimetilpirrilo.

Más preferentemente, R<sub>1</sub> es fenilo, 2,6-diclorofenilo, 2,4,6-triclorofenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2,6-dietilfenilo, 2,6-dimetoxifenilo, 2,6-dietoxifenilo, α-naftilo, 2,6-dinitrofenilo, 2,6-dimetilciclohexilo, 2,6-dietilciclohexilo, 2,6-dimetoxiciclohexilo, 2,6-dietoxiciclohexilo o 2,6-diclorociclohexilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo y 2-etilhexilo.

40 Lo más preferible es que R<sub>1</sub> sea fenilo, 2,6-diclorofenilo, 2,4,6-triclorofenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2,6-dimetoxifenilo y terc-butilo.

45 Preferentemente, R<sub>2</sub> es R<sub>1</sub>-(C=O)-, metilo, etil propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, decilo, dodecilo, bencilo, p-clorobencilo, 2,4-diclorobencilo, p-metoxibencilo, fenilo, tolilo, xililo, 4-bifenililo, 2-, 3- o 4-clorofenilo, 2,4- o 2,6-diclorofenilo, 2,4,6-triclorofenilo, 2-, 3- o 4- metilfenilo, 2,4- o 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2-, 3- o 4-etilfenilo, 2,4- o 2,6-dietilfenilo, 2-, 3- o 4-iso-propilfenilo, 2-, 3- o 4-terc-butilfenilo, 2-, 3- o 4-metoxifenilo, 2,4- o 2,6-dimetoxifenilo, 2-, 3- o 4- etoxifenilo, α-naftilo, metilnaftilo, cloronaftilo, etoxinaftilo, 2- o 4-nitrofenilo, 2,4- o 2,6-dinitrofenilo, 4-dimetilaminofenilo y 4-acetilfenilo. Más preferentemente, R<sub>2</sub> es R<sub>1</sub>-(C=O)-, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, 2-etilhexilo, fenilo, xililo, 4-bifenililo, 2-, 3- o 4-clorofenilo, 2,4-diclorofenilo, 2-, 3- o 4-metilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2-, 3- o 4-etilfenilo, 2-, 3- o 4-metoxifenilo, 2,4-dimetoxifenilo, 2-, 3- o 4-etoxifenilo, α-naftilo, metilnaftilo, cloronaftilo, etoxinaftilo y 2- o 4-nitrofenilo.

Lo más preferible es que R<sub>2</sub> sea R<sub>1</sub>-(C=O)-, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, fenilo, 4-bifenililo, 2-, 3- o 4-clorofenilo, 2-, 3- o 4-clorofenilo, 2-, 3- o 4-metilfenilo, 2-, 3- o 4-metoxifenilo o 2-, 3- y 4-etoxifenilo.

55 De nuevo, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> adecuados para la realización de la presente invención no contienen grupos etilénicamente insaturados fotocurables.

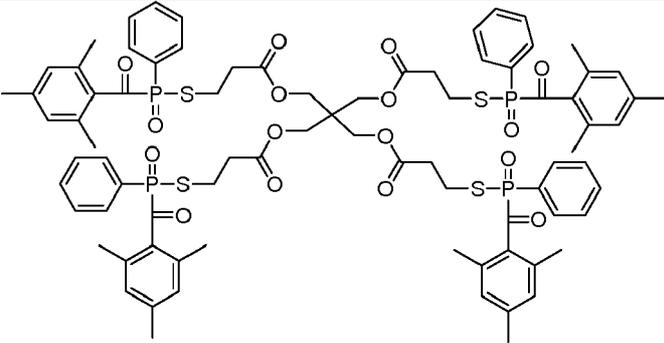
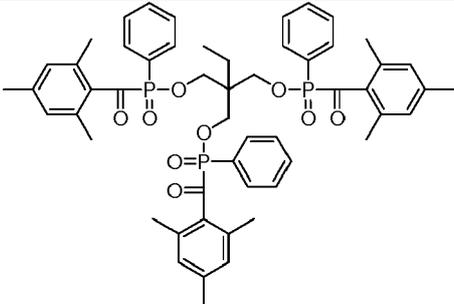
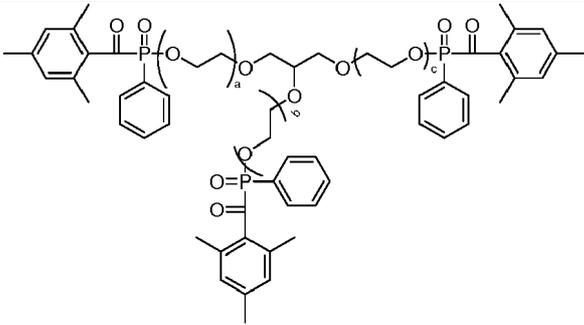
Y es, preferentemente, O.

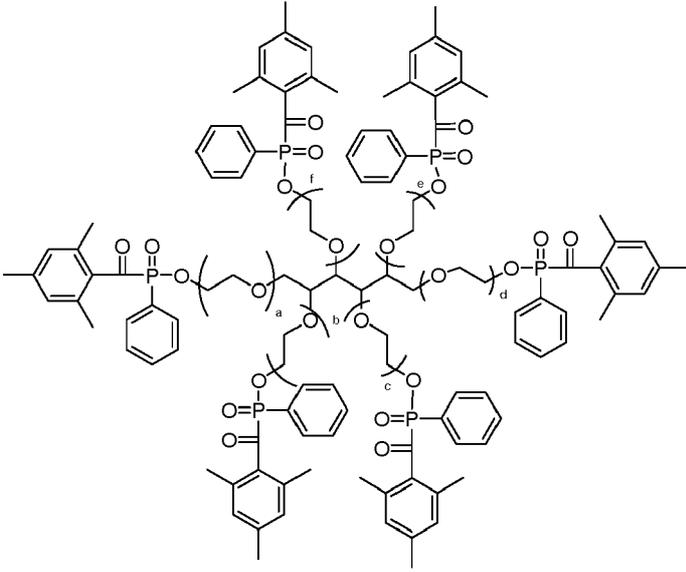
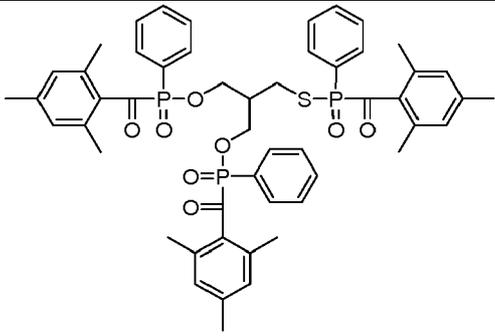
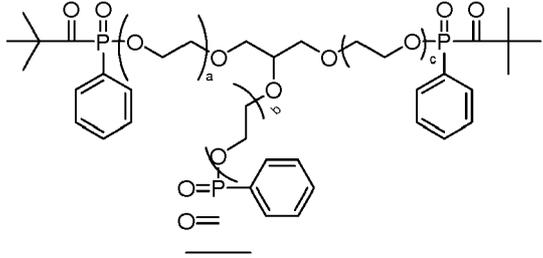
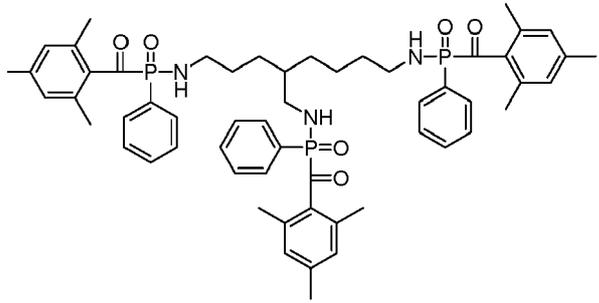
R<sub>3</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, que es, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo y terc-butilo.

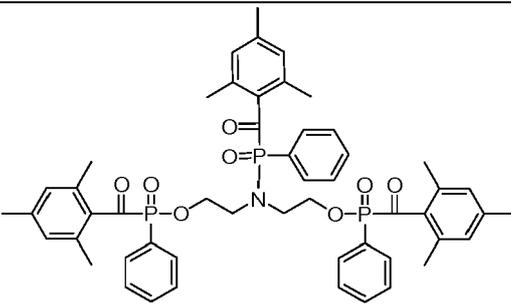
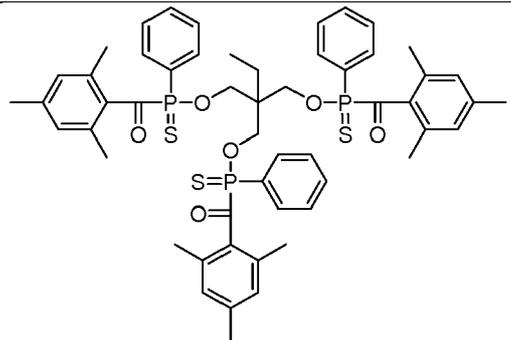
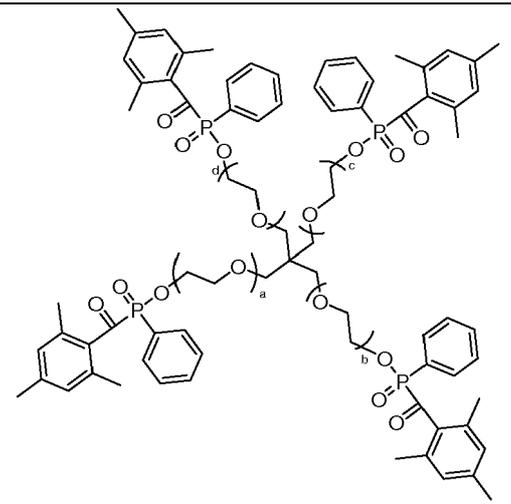
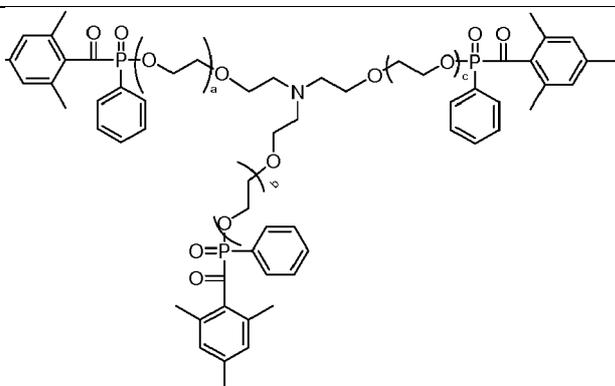
En una realización particularmente preferente, R<sub>1</sub> es 2,4,6-trimetilfenil y R<sub>2</sub> es fenilo.

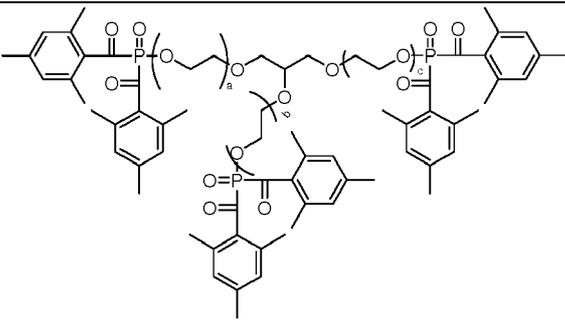
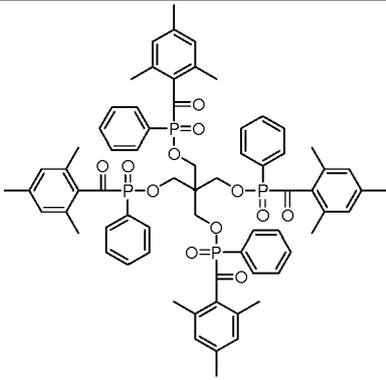
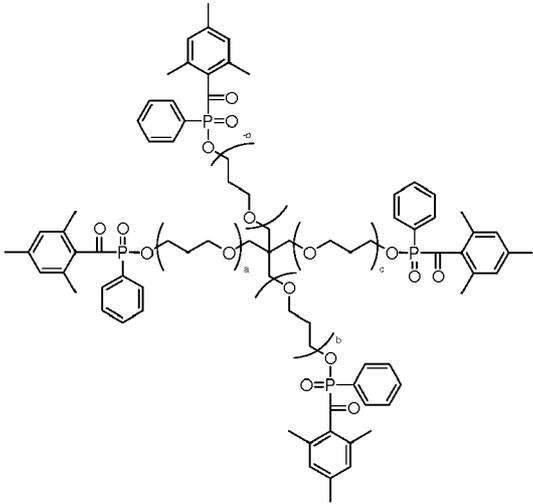
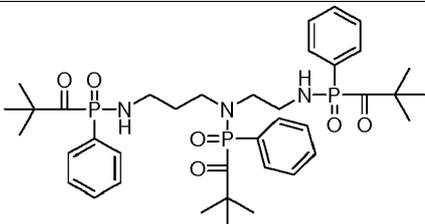
En la Tabla 1 se describen óxidos multifuncionales típicos de mono- y bis-acilfosfina según la fórmula I, sin estar limitados a los mismos. En caso de un núcleo multifuncional polimérico es evidente para los expertos en la técnica que los fotoiniciadores multifuncionales descritos de óxido de acilfosfina tienen una distribución en peso molecular. En las estructuras, a, b, c, d, e y f son números enteros y están comprendidos, independientemente, entre 0 y 15.

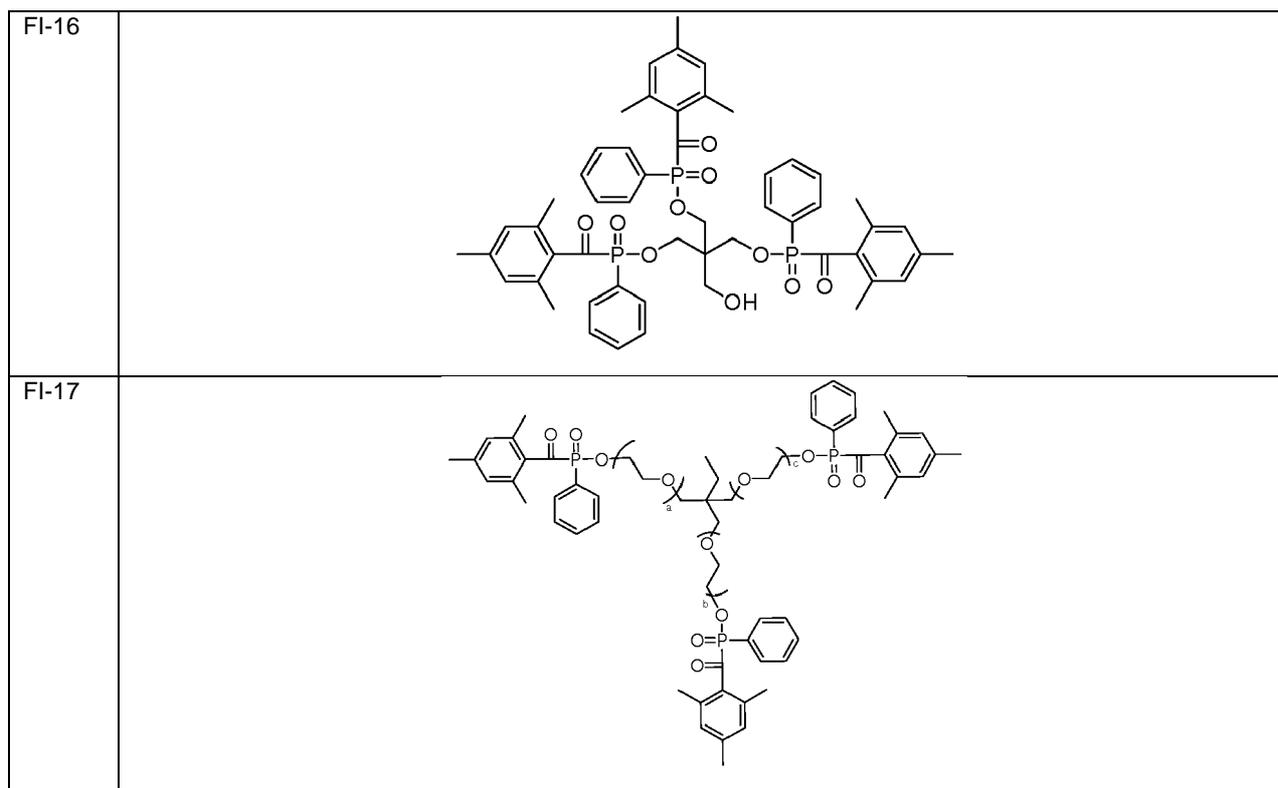
Tabla 1

<p>FI-1</p>	
<p>FI-2</p>	
<p>FI-3</p>	

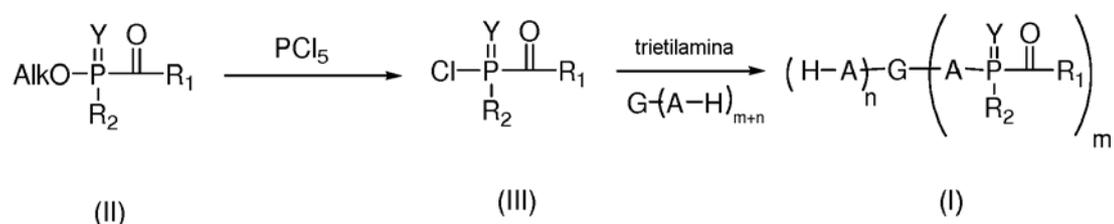
<p>FI-4</p>	
<p>FI-5</p>	
<p>FI-6</p>	
<p>FI-7</p>	

<p>FI-8</p>	
<p>FI-9</p>	
<p>FI-10</p>	
<p>FI-11</p>	

<p>FI-12</p>	
<p>FI-13</p>	
<p>FI-14</p>	
<p>FI-15</p>	



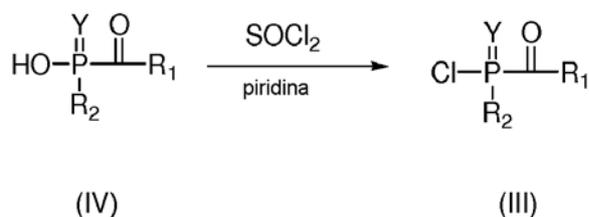
Los compuestos de la fórmula I pueden ser preparados según un procedimiento convencional conocido por el experto en la técnica; por ejemplo, según el siguiente procedimiento:



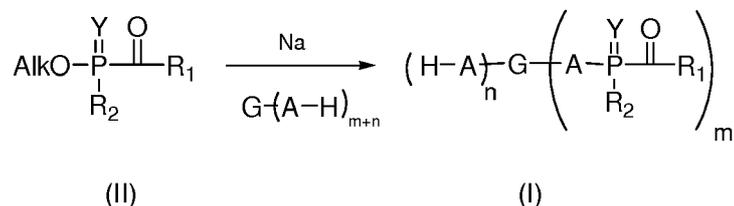
5 En particular, el cloruro fosfínico de la fórmula III puede ser sintetizado mediante la reacción del alquiléster correspondiente con  $\text{PCl}_5$  (según se describe en "Methoden der Organischen Chemie", vol. 12/1, p. 241). Entonces, el cloruro fosfínico de la fórmula III puede reaccionar con  $\text{G-(A-H)}_{m+n}$  en presencia de trietilamina para dar dichos productos de la fórmula I.

10 En consecuencia, el compuesto de la fórmula III puede reaccionar con  $\text{G-(A-H)}_{m+n}$  dando un éster (reacción de cloruro fosfínico con un alcohol), un tioéster (reacción de cloruro fosfínico con un tiol) o una amida (reacción de cloruro fosfínico con una amina) de la fórmula I.

En el documento DE 10206117 se describe un procedimiento adicional de obtención del compuesto de la fórmula III, en el que se transforma el ácido fosfínico (IV) correspondiente en el cloruro fosfínico (III) mediante cloruro de tionilo en presencia de piridina.



En "Methoden der Organischen Chemie", vol. 12/1, p. 500, se describe otro procedimiento para obtener el compuesto de la fórmula I, en el que se transforma el alquiléster de la fórmula II directamente en el compuesto de la fórmula I mediante la transesterificación con G-(A-H)<sub>m+n</sub> en presencia de sodio.



- 5 Según la invención, se pueden utilizar los fotoiniciadores de la fórmula I para preparar composiciones fotocurables que comprenden compuestos etilénicamente insaturados b).

Los compuestos insaturados b) pueden contener uno o más enlaces dobles olefínicos. Pueden tener un peso molecular bajo (monomérico) o un peso molecular elevado (oligomérico).

- 10 Ejemplos de monómeros adecuados de peso molecular bajo que tienen un enlace doble son acrilatos o metacrilatos de alquilo o de hidroxialquilo, tales como metilo, etilo, butilo, acrilato de 2-etilhexil o 2-hidroxi-etil, acrilato de isobornilo y metacrilato de metilo o de etilo. También de interés son las resinas modificadas con silicio o flúor, por ejemplo acrilatos de silicona. Ejemplos adicionales de estos monómeros son acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, (met)acrilamidas N-sustituídas, estireno, alquilestirenos y estirenos de halógeno, ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo, éteres de vinilo tales como viniléter de iso-butilo, N-vinilpirrolidona, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno.
- 15 Ejemplos de monómeros que tienen más de un enlace doble son el diacrilato de etilenglicol, propilenglicol, diacrilato, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de hexametilenglicol, diacrilato de bisfenol A, 4,4'-bis-(2-acriloiloxietoxi)-difenilpropano, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato o tetraacrilato de pentaeritritol, acrilato de vinilo, benceno de divinilo, succinato de divinilo, ftalato de dialilo, fosfato de trialilo, isocianurato de trialilo o isocianurato de tris-(2-acriloiletilo).

- 20 Ejemplos de compuestos poliinsaturados de peso molecular elevado (oligomérico) son resinas de epoxi acriladas, poliésteres acrilados que contienen un grupo viniléter o epoxi, poliuretanos acrilados o poliéteres acrilados. Ejemplos adicionales de oligómeros insaturados son resinas de poliéster insaturadas que son preparadas normalmente a partir de ácido maleico, ácido ftálico y uno o más dioles y que tienen pesos moleculares desde aproximadamente 500 hasta 3000. Tales oligómeros insaturados también pueden ser descritos como prepolímeros.

- 25 Ejemplos de compuestos, que son particularmente adecuados para la realización de la presente invención, son ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y polioles o poliepóxidos, y polímeros que contienen grupos etilénicamente insaturados en la cadena o en grupos laterales, por ejemplo poliésteres insaturados, poliamidas y poliuretanos y copolímeros de los mismos, resinas de alquido, copolímeros de polibutadieno y de butadieno, copolímeros de poliisopreno y de isopreno, polímeros y copolímeros que tienen grupos (met)acrílicos en las cadenas laterales, al igual que mezclas de uno o más de uno de tales polímeros.
- 30

Ejemplos ilustrativos de ácidos carboxílicos insaturados o anhídridos, útiles para la preparación de dichos ésteres, son ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido maleico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido cinámico y ácidos grasos insaturados tales como ácido linolénico y ácido oleico. Se prefieren el ácido acrílico y el ácido metacrílico.

- 35 Polioles que pueden ser esterificados son polioles aromáticos y alifáticos y cicloalifáticos, preferentemente polioles alifáticos y cicloalifáticos. Los polioles aromáticos son, por ejemplo, hidroquinona, 4,4'-dihidroxi-difenilo, 2,2-di(4-hidroxifenil) propano, al igual que novolacs y resoles. Ejemplos de polioles alifáticos y cicloalifáticos incluyen alquilenodios que contienen, preferentemente, desde 2 hasta 12 átomos de carbono, tales como etilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, octanodiol, dodecanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicoles que tienen pesos moleculares, preferentemente, desde 200 hasta 1500, 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-dihidroximetilciclohexano, glicerol, tris(β-hidroxi-etil)amina, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, di-pentaeritritol y sorbitol.
- 40

- Poliepóxidos, que pueden ser esterificados, incluyen los basados en los referidos polioles, especialmente los polioles aromáticos y la epiclohidrina. También son adecuados como polioles los polímeros y copolímeros que contienen grupos hidroxilo en la cadena polimérica o en grupos laterales, por ejemplo alcohol de polivinilo y copolímeros del mismo o ésteres hidroxialquílicos de ácido poli(met)acrílico o copolímeros de los mismos. Polioles adecuados adicionales son oligoésteres que tienen grupos terminales hidroxilo.
- 45

- Los compuestos etilénicamente insaturados b) adecuados adicionales son poliamidas insaturadas obtenidas de ácidos carboxílicos insaturados y poliaminas aromáticas, alifáticas y cicloalifáticas que tienen, preferentemente, desde 2 hasta 6, más preferentemente desde 2 hasta 4, grupos amino. Ejemplos de tales poliaminas son: etilendiamina, 1,2- o 1,3-propilendiamina, 1,2-, 1,3- o 1,4-butilendiamina, 1,5-pentilendiamina, 1,6-hexilendiamina, octilendiamina, dodecilendiamina, 1,4-diaminociclohexano, isoforondiamina, fenilendiamina, bisfenilendiamina, di-(β-
- 50

aminoetil) éter, dietilentriamina, trietilentetramina y di( $\beta$ -aminoetoxi)- y di( $\beta$ -aminopropoxi)etano. Otras poliaminas adecuadas son polímeros y copolímeros que pueden contener grupos amino adicionales en la cadena lateral y oligoamidas que contienen grupos terminales amino.

5 Ejemplos específicos de tales poliamidas insaturadas son: metilbisacrilamida, 1,6-hexametilen bisacrilamida, dietilentriamina, trimetacrilamida, bis(metacrilamidopropoxi) etano y N-[( $\beta$ -hidroxietoxi) etil]-acrilamida.

Los poliuretanos insaturados también son adecuados para la realización de la presente invención, por ejemplo los derivados de diisocianatos saturados o insaturados y de dioles insaturados o saturados. El polibutadieno y el poliisopreno y copolímeros de los mismos también son útiles. Los comonomeros adecuados incluyen, por ejemplo, olefinas, tales como etileno, propeno, buteno y hexeno, (met)acrilatos, acrilonitrilo, estireno y cloruro de vinilo.

10 Los polímeros que tienen grupos (met)acrilato insaturados en la cadena lateral pueden ser utilizados como el componente b). Normalmente, pueden ser productos de reacción de resinas epoxi a base de novolak y ácido (met)acrílico; homo o copolímeros de alcohol de vinilo o derivados hidroxialquílicos de los mismos que han sido esterificados con ácido (met)acrílico; y homo y copolímeros de (met)acrilatos que han sido esterificados con (met)acrilatos de hidroxialquilo.

15 La composición fotocurable de la presente invención también puede comprender otros fotoiniciadores c) y/o aditivos d), además de los componentes a) y b).

Los otros fotoiniciadores c) pueden estar presentes en una cantidad comprendida entre un 0,5 y un 15% en peso, preferentemente entre un 1 y un 10% en peso de la composición.

20 Ejemplos de otros fotoiniciadores c) adecuados son alcanforquinona, benzofenona, derivados de benzofenona, acetofenona, derivados de acetofenona, dialcoxiacetofenonas,  $\alpha$ -hidroxicetonas,  $\alpha$ -aminocetonas, 4-aroil-1,3-dioxolanos, éteres benzoin alquílicos y cetales bencílicos, por ejemplo cetal bencil dimetilico, cetosulfonas, por ejemplo 1-[4-[(4-benzoil-fenil)-tio]-fenil]-2-metil-2-[(4-metil-fenil)-sulfonil]-propan-1-ona (Esacure 1001, de Lamberti S.p.A.), fenilglicolatos y derivados de los mismos, fenilglicolatos diméricos, perésteres, por ejemplo perésteres de ácido benzofenonatetracarboxílico, por ejemplo según se describe en el documento EP 126541, fotoiniciadores de óxido de acilfosfina (que pueden ser escogidos entre óxidos de monoacilfosfina, óxidos de bis-acilfosfina, óxidos detris-acilfosfina), halometiltriacinas, sistemas bisimidazol hexaarílico/coiniciador, por ejemplo orto-clorohexafenilbisimidazol en combinación con 2-mercaptobenzotiazol; compuestos de ferroceno o titanocenos, por ejemplo dicitropentadienil-bis(2,6-difluoro-3-pirroló-fenil)titanio; fotoiniciadores de éster de O-aciloxima.

30 Ejemplos de  $\alpha$ -hidroxicetonas y  $\alpha$ -aminocetonas son 1-hidroxi ciclohexilfenil cetona, 2-hidroxi-2- metil-1-fenil-propan-1-ona, 1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona, 2-hidroxi- 1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]fenil]-2-metil-propan-1-ona, 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil- propionil)-fenoxi]-fenil]-2-metil-propan-1-ona, 2-metil-1-(4-metiltofénil)-2-morfolinopropan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butan-1-ona, y (2-(dimetilamino)-2-[(4-metilfenil)metil]- 1-[4-(4-morfolinil) fenil]-1-butanona).

35 Ejemplos de fotoiniciadores de éster de O-aciloxima son 1,2-octanodiona,1-[4-(feniltio)fenil]-2-(O-benzoiloxima), etanona 1-[9-etil-6-(2-metilbenzoil)-9H-carbazol-3-il] 1-(O-acetiloxima) o los descritos en el documento GB 2339571.

Ejemplos de fotoiniciadores de óxido de acilfosfina incluyen, sin limitación, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentil fosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-(2,4- dipentiloxifenil), 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil fosfina y etil (2,4,6-trimetilbenzoil) fenilfosfinato.

40 Ejemplos de los fotoiniciadores de halometiltriacinas son 2-[2-(4-metoxi-fenil)-vinil]-4,6-bis-triclorometil [1,3,5]triacina, 2-(4-metoxi-fenil)-4,6-bis-triclorometil [1,3,5]triacina, 2-(3,4-dimetoxifenil)-4,6-bis-triclorometil [1,3,5]triacina, 2-metil-4,6-bis-triclorometil [1,3,5] triacina.

45 También se pueden utilizar fotoiniciadores catiónicos como fotoiniciadores adicionales c), cuando se utilizan las composiciones fotocurables según la invención en sistemas híbridos (que, en esta conexión, significan mezclas de sistemas de curado por cationes y radicales libres). Ejemplos de fotoiniciadores catiónicos adecuados son sulfonio aromático, sales de fosfonio o de yodonio, según se describe, por ejemplo, en el documento US 4.950.581, o sales del complejo ciclopentadienilareno-hierro(II), por ejemplo hexafluorofosfato de ( $\eta^6$ -isopropilbenceno)( $\eta^5$ -ciclopentadienil) hierro(II) o ácidos fotolatentes a base de oximas, según se describe, por ejemplo, en los documentos GB 2 348 644, US 4.450.598, US 4.136.055, WO 00/10972 y WO 00/26219.

50 Los aditivos d) pueden ser, por ejemplo, fotosensibilizadores, aceleradores/coiniciadores, iniciadores térmicos, aglutinantes, estabilizantes y mezclas de los mismos.

El procedimiento de fotocurado también puede mejorarse mediante la adición, como aditivos d) adicionales, de al menos un fotosensibilizador desde un 0,05 hasta un 12% en peso, preferentemente desde un 0,1 hasta un 10% en peso.

Ejemplos de fotosensibilizadores son los utilizados habitualmente en la técnica, compuestos de carbonilo aromático, por ejemplo, benzofenonas, tioxantonas, antraquinonas y derivados de 3-acylcoumarin, terfenilos, cetonas de estirilo y 3-(aroilmetilen)- tiazolinas, camforquinonas y también tinciones de eosina, rodamina y eritrosina.

5 Ejemplos de tioxantonas son tioxantona, 2-isopropil tioxantona, 2-cloro tioxantona, 2-dodecil tioxantona, 2,4-dietil tioxantona, 2,4-dimetil tioxantona, 1-metoxicarbonil tioxantona, 2-etoxicarbonil tioxantona, 3-(2-metoxietoxicarbonil) tioxantona, 4-butoxicarbonil tioxantona, 3-butoxicarbonil-7-metil tioxantona, 1-ciano-3-cloro tioxantona, 1-etoxicarbonil-3-cloro tioxantona, 1-etoxicarbonil-3-etoxi tioxantona, 1-etoxicarbonil-3-amino tioxantona, 1-etoxicarbonil-3-fenilsulfuril tioxantona, 3,4-di[2-(2-metoxietoxi) etoxicarbonil] tioxantona, 1-etoxicarbonil-3-(1-metil-1-morfolinoetil) tioxantona, 2-metil-6- dimetoximetil tioxantona, 2-metil-6-(1,1-dimetoxibencil) tioxantona, 2-  
10 morfolinometil tioxantona, 2-metil-6-morfolinometil tioxantona, N-aliltioxantona-3,4-dicarboximida, N-octiltioxantona-3,4-dicarboximida, N-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-tioxantona-3,4-dicarboximida, 1-fenoxi tioxantona, 6-etoxicarbonil-1-2-metoxitioxantona, éster de 6-etoxicarbonil-2-metiltioxantona, tioxantona-2-polietilenglicol, cloruro de 2-hidroxi- 3-(3,4-dimetil-9-oxo-9H-tioxanton-2-iloxi)-N,N,N-trimetil-1-propanaminio, o las descritas en la solicitud de patente PCT/EP2011/069514, tales como n-dodecil-7-metil-tioxantona-3-carboxilato y N,N-disobutil-7-metil- tioxantona-3-  
15 carbamida. También son adecuados los derivados de tioxantona polimérica (por ejemplo, Omnipol TX de IGM Resins B.V., Genopol TX-1 de Rahn A.G., Speedcure 7010 de Lambson Limited).

Ejemplos de benzofenonas son benzofenona, 4-fenil benzofenona, 4-metoxi benzofenona, 4,4'-  
20 dimetoxibenzofenona, 4,4'-dimetil benzofenona, 4,4'-dicloro benzofenona, 4,4'-dimetilamino benzofenona, 4,4'-dietilamino benzofenona, 4-metil benzofenona, 2,4,6-trimetil benzofenona, 4-(4-metiltiofenil) benzofenona, 3,3'-dimetil-4-metoxi benzofenona, metil 2-benzoil benzoato, 4-(2-hidroxietiltio) benzofenona, 4-(4-tollitio) benzofenona, cloruro de 4-benzoil-N,N,N-trimetilbenceno metanaminio, cloruro de 2-hidroxi-3-(4-benzoilfenoxi)-N,N,N-trimetil-1-propanaminio monihidratado, 4-(13-acriloil-1,4,7,10,13-pentaoxatridecil) benzofenona, cloruro de 4-benzoil-N,N-dimetil-N-[2-(1-oxo-2-propenil)oxiletil-benceno metanaminio. También son adecuados los derivados poliméricos de  
25 benzofenona (por ejemplo, Omnipol BP, Omnipol 2702 y Omnipol 682, todos de IGM Resins B.V., Genopol BP-2 de Rahn A.G. y Speedcure 7005 de Lambson Limited).

Ejemplos de derivados de 3-acilcumarina son 3-benzoil cumarina, 3-benzoil-7-metoxi cumarina, 3-benzoil-5,7-  
30 di(propoxi) cumarina, 3-benzoil-6,8-dicloro cumarina, 3-benzoil-6-cloro cumarina, 3,3'-carbonil-bis[5,7-di(propoxi) cumarina], 3,3'-carbonil-bis(7-metoxi cumarina), 3,3'-carbonil-bis(7-dietilamino cumarina), 3-isobutiroil cumarina, 3-benzoil-5,7-dimetoxi cumarina, 3-benzoil-5,7-dietoxi cumarina, 3-benzoil-5,7-dibutoxi cumarina, 3-benzoil- 5,7-di(metoxietoxi) cumarina, 3-benzoil-5,7-di(aliloxi) cumarina, 3-benzoil-7-dimetilamino cumarina, 3-benzoil- 7-dietilamino cumarina, 3-isobutiroil-1,7-dimetilamino cumarina, 5,7-dimetoxi-3-(1-naftoil) cumarina, 5,7- dimetoxi-3-(1-naftoil)-cumarina, 3-benzoilbenzo[f]cumarina, 7-dietilamino-3-tienoil cumarina, 3-(4-cianobenzoil)- 5,7-dimetoxi  
cumarina, o los descritos en el documento ITVA20120041.

Ejemplos de 3-(aroilmetilen) tiazolinas son 3-metil-1,2-benzoilmetilenoβ-nafto tiazolina, 3-metil- 2-benzoilmetilen-  
35 benzo tiazolina, 3-etil-2-propionilmetilen-β-nafto tiazolina; ejemplos de otros compuestos de carbonilo aromático son acetofenona, 3-metoxiacetofenona, 4-fenilacetofenona, bencilo, tal como se describe en el documento WO 2013/164394, 2-acetilnaftaleno, 2-naftaldehído, 9,10-antraquinona, 9-fluorenona, dibenzosuberona, xantona, 2,5-bis(4-dietilaminobencilideno) ciclopentanona, α-(para-dimetilamino bencilideno); cetonas, tales como 2-(4-dimetilamino-bencilideno)-indan-1-ona o 3-(4-dimetilaminofenil)-1-indan-5-il-propenona, 3- feniltioftalimida, N-metil-  
40 3,5-di(etiltio) ftalimida.

Las composiciones fotocurables de la invención también pueden incluir, convenientemente, aceleradores/coincidores, por ejemplo alcoholes, tioles, tioéteres, aminas o éteres que tienen un hidrógeno disponible, enlazado a un carbono adyacente al heteroátomo, disulfuros y fosfinas, según se describe, por ejemplo,  
45 en los documentos EP 438123 y GB 2180358. Tales aceleradores/coincidores están presentes, en general, en una cantidad comprendida entre 0,2 y 15% en peso, preferentemente desde un 0,2 hasta un 8% en peso.

Ejemplos adecuados de aceleradores/coincidores de aminas incluyen, sin limitación, aminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas, aril-alifáticas, heterocíclicas, oligoméricas o poliméricas. Pueden ser aminas primarias, secundarias o terciarias, por ejemplo butil amina, dibutil amina, tributil amina, ciclohexil amina, bencilidimetil amina, di-ciclohexil amina, N-fenil glicina, trietil amina, fenil-dietanol amina, trietanolamina, piperidina, piperacina, morfolina, piridina, quinolina, ésteres de ácido dimetilamino benzoico, cetona de Michler (4,4'-bis-dimetil aminobenzofenona) y derivados correspondientes.

Como aceleradores/coincidores de aminas, se puede utilizar un compuesto de acrilato modificado con amina: ejemplos de tal acrilato modificado con amina incluyen acrilatos modificados por una reacción con una amina primaria o secundaria que se describen en los documentos US 3.844.916, EP 280222, US 5.482.649 o US  
55 5.734.002. Los derivados de amina polimérica también son adecuados como coincidores (por ejemplo, Omnipol ASA de IGM Resins B.V., Genopol AB-2 de Rahn A.G., Speedcure 7040 de Lambson Limited).

El procedimiento de curado, especialmente en el caso de composiciones pigmentadas (por ejemplo, composiciones pigmentadas con dióxido de titanio), también puede ser asistido por la adición, como aditivo d) adicional, de iniciador térmico, un compuesto que forma radicales libres cuando es calentado, por ejemplo un compuesto azo, tal como

2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), un triaceno, diazosulfuro, pentazadieno o un compuesto peroxi, por ejemplo un hidroperóxido o peroxicarbonato, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo, según se describe, por ejemplo, en el documento EP 245 639.

5 También se pueden añadir aglutinantes a la composición fotocurable. La adición de aglutinantes es particularmente ventajosa cuando los compuestos fotocurables son sustancias líquidas o viscosas. La cantidad de aglutinante puede ser, por ejemplo, desde un 5 hasta un 60% en peso, preferentemente desde un 10 hasta un 50% en peso. La elección de aglutinante se realiza según el campo de uso y de las propiedades requeridas para el mismo, tales como capacidad de revelado en sistemas acuosos y de disolvente orgánico, adhesión a los sustratos y sensibilidad al oxígeno. Los aglutinantes adecuados son, por ejemplo, polímeros que tienen un peso molecular de  
10 aproximadamente desde 5.000 hasta 2.000.000, preferentemente desde 10.000 hasta 1.000.000. Ejemplos ilustrativos son: homo y copolímeros de acrilatos y metacrilatos, por ejemplo copolímeros de metil metacrilato/etil acrilato/ácido metacrílico, poli(ésteres alquílicos de ácido metacrílico), poli(ésteres alquílicos de ácido acrílico); ésteres y éteres de celulosa, tales como acetato de celulosa, acetato-butirato de celulosa, metilcelulosa, etilcelulosa; polivinilbutiral, polivinilformal, caucho ciclado, poliésteres tales como óxido de polietileno, óxido de polipropileno,  
15 politetrahidrofurano; poliestireno, policarbonatos, poliuretanos; poliolefinas cloradas, como, por ejemplo, cloruro de polivinilo, copolímeros de cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno, copolímeros de cloruro de vinilideno con acrilonitrilo, metil metacrilato y acetato de vinilo, acetato de polivinilo, copoli (etileno/acetato de vinilo), polímeros tales como policaprolactama y poli(hexametileno adipamida), poliésteres tales como poli(etilenglicol tereftalato) y poli(hexametilenglicol succinato).

20 Los estabilizantes adecuados son, por ejemplo, inhibidores térmicos, tales como hidroquinona, derivados de hidroquinona, p-metoxifenol, β-naftol o fenoles estéricamente obstaculizados, por ejemplo 2,6-di(terc-butil)-p-cresol, que evita una polimerización prematura. Para aumentar la estabilidad en el almacenamiento a oscuras es posible utilizar, por ejemplo, compuestos de cobre, tales como naftenato, estearato u octoato de cobre, compuestos de fósforo, por ejemplo trifenilfosfina, tributilfosfina, trietilfosfito, trifenilfosfito o fosfito de tribencilo, compuestos de  
25 amonio cuaternario, por ejemplo cloruro de tetrametilamonio o cloruro de trimetilbencilamonio, o derivados de hidroxilamina, por ejemplo N,N-dietilhidroxilamina. Con el fin de excluir el oxígeno atmosférico durante la polimerización es posible añadir parafina o sustancias semejantes similares a la cera que, siendo insolubles en el polímero, migran hasta la superficie al comienzo de la polimerización y forman una capa superficial transparente que evita que entre el aire.

30 También es posible añadir un estabilizante de luz, tal como absorbedores de rayos UV, por ejemplo hidroxifenilbenzotriazol, hidroxifenilbenzofenona, amida de ácido oxálico o de tipo hidroxifenil-s-triacina. Se pueden utilizar tales compuestos por sí solos o en forma de mezclas, con o sin el uso de aminas estéricamente obstaculizadas (HALS).

35 Las composiciones según la invención también pueden comprender como aditivos d) adicionales tinciones fotoendurecibles, por ejemplo una tinción de xanteno, benzoxanteno, benzotioxanteno, tiacina, pironina, porfirina o acridina y/o compuestos de trihalometilo escindibles por radiación. Estos compuestos se describen, por ejemplo, en el documento EP 445624.

40 Aditivos d) habituales adicionales son, dependiendo del uso previsto, abrillantadores ópticos, materiales de carga, pigmentos, pigmentos tanto blancos como de color, colorantes, antiestáticos, agentes humectantes, potenciadores del flujo y potenciadores de la adhesión.

También es posible que se añadan reactivos de transferencia de cadena habituales en la técnica a las composiciones según la invención. Ejemplos son mercaptanos, aminas y benzotiazol.

Para curar revestimientos espesos y pigmentados es adecuado añadir microperlas de vidrio o fibras de vidrio pulverizadas, según se describe, por ejemplo, en la patente U.S. nº 5.013.768.

45 La composición de la invención también puede comprender colorantes y/o pigmentos blancos o de color. Dependiendo del uso previsto, se pueden utilizar pigmentos tanto inorgánicos como orgánicos. Tales aditivos serán conocidos por los expertos en la técnica; algunos ejemplos son pigmentos de dióxido de titanio, por ejemplo del tipo rutilo o anatasa, negro de humo, óxido de cinc, tal como blanco de cinc, óxidos de hierro, tales como amarillo de óxido de hierro, rojo de óxido de hierro, amarillo de cromo, verde de cromo, amarillo de níquel-titanio, azul  
50 ultramarino, azul de cobalto, vanadato de bismuto, amarillo de cadmio y rojo de cadmio. Ejemplos de pigmentos orgánicos son pigmentos mono o bis-azo, y también complejos metálicos de los mismos, pigmentos de ftalocianina, pigmentos policíclicos, por ejemplo pigmentos de perileno, antraquinona, tioíndigo, quinacridona o trifenilmetano, y también dicetopirrol-pirrol, isoindolinona, por ejemplo pigmentos de tetracloroisoindolinona, isoindolina, dioxacina, bencimidazolona y quinoftalona. Los pigmentos pueden ser utilizados en las formulaciones por sí solos o mezclados.

55 Dependiendo del uso previsto, los pigmentos pueden añadirse a las formulaciones en cantidades habituales en la técnica, por ejemplo en una cantidad desde un 0,1 hasta un 30% en peso o desde un 10 hasta un 25% en peso, en función de la masa total.

La composición también puede comprender, por ejemplo, colorantes orgánicos de una variedad sumamente amplia de clases. Ejemplos son tinciones azo, tinciones de metina, tinciones de antraquinona y tinciones de complejo metálico. Las concentraciones normales son, por ejemplo, desde un 0,1 hasta un 20% en peso, especialmente desde un 1 hasta un 5% en peso, en función de la masa total.

- 5 La elección de aditivos es gobernada por el campo de uso en cuestión y las propiedades deseadas para ese campo. Los aditivos d) descritos anteriormente son habituales en la técnica y se utilizan, en consecuencia, en las cantidades habituales en la técnica.

Las composiciones fotocurables pueden ser utilizadas para diversos fines, por ejemplo como una tinta de impresión, tales como tintas de impresión de serigrafado, tintas de impresión flexográfica, tintas de impresión *offset* y tintas de impresión por chorro de tinta, como revestimientos transparentes, como revestimientos de color, como revestimientos blancos, por ejemplo para madera o metal, como revestimiento en polvo, como materiales de revestimiento, entre otros, para papel, madera, metal o plástico, como pinturas curables por la luz natural para marcar estructuras y carreteras, para procedimientos de reproducción fotográfica, para materiales de grabación holográfica, para procedimientos de grabación de imágenes o en la producción de placas de impresión que pueden ser desarrolladas utilizando disolventes orgánicos o utilizando medios acuosos alcalinos, para la producción de máscaras para una impresión por serigrafía, como compuestos de empaste dental, como adhesivos, como adhesivos sensibles a la presión, como resinas para estructuras laminares, como sustancias fotoendurecibles, por ejemplo, capas protectoras galvánicas, como capas protectoras resistentes a ataques químicos o capas protectoras permanentes, películas tanto líquidas como secas, como componentes dieléctricos fotocurables, y como máscaras de soldadura para circuitos electrónicos, como capas protectoras en la producción de filtros de color para cualquier tipo de pantalla de visualización o en la creación de estructuras durante la fabricación de medios de visualización de plasma y de medios de visualización electroluminiscentes, en la producción de conmutadores ópticos, rejillas ópticas (rejillas de interferencia), en la fabricación de artículos tridimensionales mediante curado volumétrico (curado con rayos UV en moldes transparentes) o según el procedimiento de estereolitografía, según se describe, por ejemplo, en la patente U.S. nº 4.575.330, en la fabricación de materiales compuestos (por ejemplo, poliésteres de estireno que pueden incluir fibras de vidrio y/u otras fibras y otros adyuvantes) y otras composiciones de capa espesa, en el revestimiento y el sellado de componentes electrónicos o como revestimientos para fibras ópticas. Las composiciones también son adecuadas para la producción de lentes ópticas, por ejemplo lentes o lentes de Fresnel, en la fabricación de aparatos, ayudas o implantes médicos, en pinturas de película seca. Las composiciones también son adecuadas para la preparación de geles que tienen propiedades termotrópicas. Se describen tales geles, por ejemplo, en los documentos DE 19700064 y EP 678534.

Los compuestos y las composiciones según la invención también pueden ser utilizados como fotoiniciadores por radicales libres o sistemas de fotoiniciación para revestimientos en polvo curables por radiación.

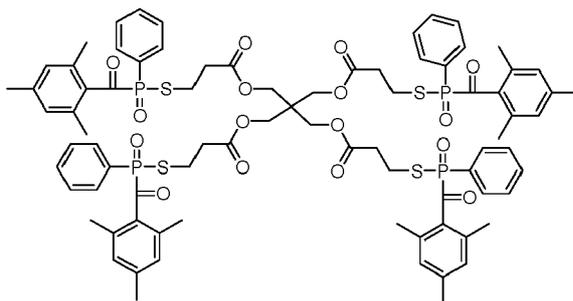
Las composiciones fotocurables según la invención son adecuadas, por ejemplo, como materiales de revestimiento para todo tipo de sustrato, por ejemplo madera, textiles, papel, cerámica, vidrio, plásticos, tales como poliésteres, tereftalato de polietileno, poliolefinas y acetato de celulosa, especialmente en forma de películas, y también metales, tales como Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg o Co y GaAs, Si o SiO<sub>2</sub>, a los que se ha de aplicar una capa de protección o se ha de aplicar una imagen, por ejemplo mediante exposición como imagen.

El procedimiento de fotocurado según la invención se lleva a cabo, en general, exponiendo a las composiciones fotocurables a luz desde aproximadamente 200 nm hasta aproximadamente 600 nm. En consecuencia, se puede utilizar un gran número de los tipos más variados de fuente de luz. Son adecuados tanto fuentes puntuales como radiadores planiformes (lámparas de extensión planiforme). Ejemplos son: las lámparas de arco de carbono, lámparas de arco de xenón, radiadores de arco de mercurio de media presión, de alta presión y de baja presión, dopados, cuando sea apropiado, con haluros metálicos (lámparas de haluro metálico), lámparas de vapor metálico excitado por microondas, lámparas de excímeros, tubos fluorescentes superactínicos, lámparas fluorescentes, lámparas incandescentes de argón, lámparas de destellos, lámparas fotográficas de alta intensidad, diodos emisores de luz (LED), haces electrónicos, rayos X y láseres. La distancia entre la lámpara y el sustrato según la invención que ha de ser expuesto puede variar según el uso previsto y el tipo y la intensidad de la lámpara y puede ser, por ejemplo, desde 1 cm hasta 150 cm. En los siguientes párrafos se documentan ejemplos de preparación de óxidos de acilfosfina de la fórmula I y composiciones fotocurables según la invención, únicamente con un fin ilustrativo y no limitante.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

Preparación del FI-1:

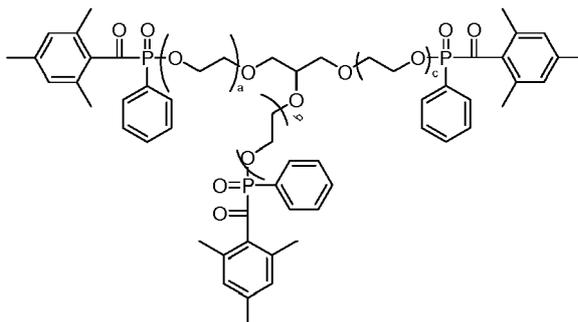


Se calentó una solución de 20 ml de tolueno, 1,41 g de trietilamina y 3,88 g de cloruro fenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfínico (preparado según el documento DE 10206117) hasta 50°C en una atmósfera de nitrógeno. Se añadieron 1,28 g de pentaeritritol tetraquis(3-mercaptopropionato) y se agitó la solución durante una hora. Se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se añadieron 10 ml de agua desionizada. La fase orgánica fue separada, lavada una vez con 20 ml de solución acuosa saturada de NaHCO<sub>3</sub> y dos veces con 20 ml de agua y finalmente secada sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se eliminó el disolvente a presión reducida. El producto de reacción fue purificado mediante cromatografía en columna rápida en gel de sílice (tolueno/acetato de etilo 8:2) obteniendo 2,1 g de fotoiniciador, como un líquido viscoso.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 2,10 (s, 24H), 2,24 (s, 12H), 2,64 (t, 8H), 2,91-3,16 (m, 8H), 3,99 (t, 8H), 6,80 (s, 8H), 7,41-7,51 (m, 8H), 7,51-7,61 (m, 4H), 7,81-7,91 (m, 8H)

#### Ejemplo 2

Preparación del FI-3 (siendo a+ b+ c aproximadamente 8,5):



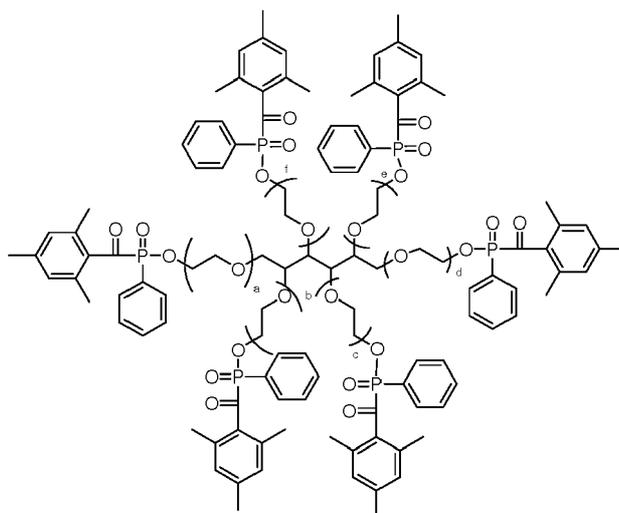
Se calentó una solución de 150 ml de diclorometano, 3,49 g de trietilamina y 5,31 g de cloruro fenil(2,4,6-trimetilbenzoil) fosfínico hasta 50°C en una atmósfera de nitrógeno. Se añadieron 1,5 g de Aionico GL/609 (glicerol etoxilado, Lamberti S.p.A.) y se agitó la solución durante 2 horas. Se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se añadieron 10 ml de agua desionizada. Se separó la fase orgánica, fue lavada tres veces con 100 ml de solución acuosa saturada de NaHCO<sub>3</sub> y dos veces con 100 ml de agua y secada sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se eliminó el disolvente a presión reducida obteniendo 2,99 g de fotoiniciador, como un líquido viscoso.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 2,08 (s, 18H), 2,21 (s, 9H), 3,31-3,78 (m, 34H), 4,03-4,19 (m, 6H), 6,75 (s, 6H), 7,36-7,48 (m, 6H), 7,48-7,58 (m, 3H), 7,71-7,82 (m, 6H)

<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 18,2

#### Ejemplo 3

Preparación del FI-4 (siendo a+ b+ c+ d+ e+ f aproximadamente 21):



Se calentó una solución de 70 ml de tolueno, 2,44 g de trietilamina y 3,5 g de cloruro fenil(2,4,6-trimetilbenzoi) fosfínico hasta 50°C en una atmósfera de nitrógeno. Se añadieron 3 g de Sorbilene RE/20 (sorbitol etoxilado, Lamberti S.p.A.) y se agitó la solución durante una hora. Se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se añadieron 50 ml de agua desionizada. Se separó la fase orgánica, fue lavada una vez con 50 ml de una solución acuosa saturada de NaHCO<sub>3</sub> y dos veces con 50 ml de agua y secada finalmente sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se eliminó el disolvente a presión reducida obteniendo 2,1 g de fotoiniciador, como un líquido viscoso.

5

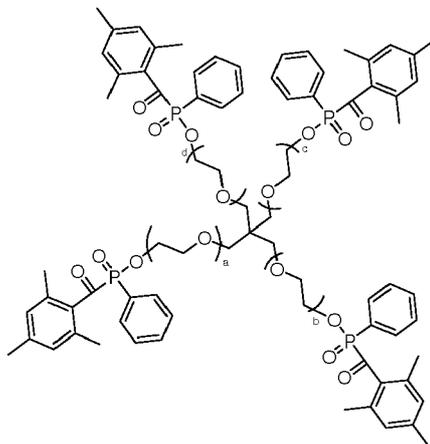
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 2,10 (s, 36H), 2,23 (s, 18H), 3,42-3,91 (m, 100H), 4,04-4,28 (m, 12H), 6,78 (s, 12H), 7,42-7,51 (m, 12H), 7,54-7,62 (m, 6H), 7,74-7,88 (m, 12H)

10

<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 18,2

Ejemplo 4

Preparación del FI-10 (siendo a+ b+ c+ d aproximadamente 5):



15

Se calentó una solución de 100 ml de tolueno, 3,49 g de trietilamina y 5,31 g de cloruro fenil(2,4,6-trimetilbenzoi) fosfínico hasta 70°C en una atmósfera de nitrógeno. Se añadió 1 g de poliol 4640 (pentaeritritol etoxilado, Perstorp Specialty Chemicals A.B.) y se agitó la solución durante 1,5 horas. Se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se añadieron 100 ml de agua desionizada. Se separó la fase orgánica, lavada una vez con 100 ml de una solución acuosa saturada de NaHCO<sub>3</sub> y dos veces con 100 ml de agua y secada finalmente sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se eliminó el disolvente a presión reducida obteniendo 2,8 g de fotoiniciador, como un líquido viscoso.

20

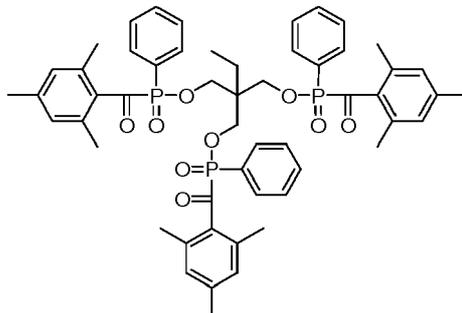
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 2,00-2,15 (m, 24H), 2,15-2,25 (m, 12H), 3,23-3,72 (m, 19H), 3,95-4,30 (m, 8H), 6,72-6,82 (m, 8H), 7,38-7,65 (m, 12H), 7,70-7,89 (m, 8H)

25

<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 18,2

Ejemplo 5

Preparación del FI-2:

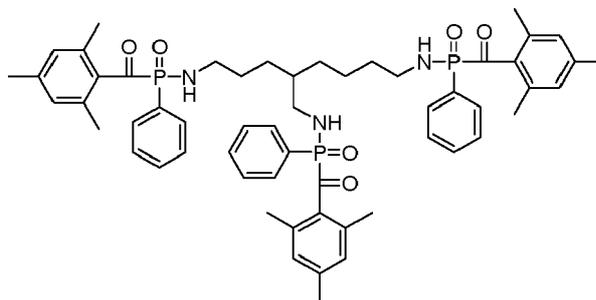


Se calentó una solución de 25 ml de tolueno, 4,18 ml de trietilamina y 3,5 g de cloruro fenil(2,4,6-trimetilbenzoil) fosfínico hasta 50°C en una atmósfera de nitrógeno. Se añadieron 0,54 g de trimetilolpropano y se agitó la solución durante una hora. Se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se añadieron 10 ml de agua desionizada. Se separó la fase orgánica, lavada una vez con 20 ml de una solución acuosa saturada de NaHCO<sub>3</sub> y dos veces con 20 ml de agua y secada finalmente sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se eliminó el disolvente a presión reducida. Se purificó el producto de reacción mediante cromatografía en columna rápida en gel de sílice (tolueno/acetato de etilo 6:4) obteniendo 1,5 g de fotoiniciador, como un líquido viscoso.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 0,2-0,3 (m, 3H), 1,19-1,38 (m, 2H), 2,02-2,11 (m, 18H), 2,28-2,38 (m, 9H), 3,88-4,06 (m, 6H), 6,70-6,80 (m, 6H), 7,36-7,54 (m, 9H), 7,73-7,88 (m, 6H)

Ejemplo 6

Preparación del FI-7:

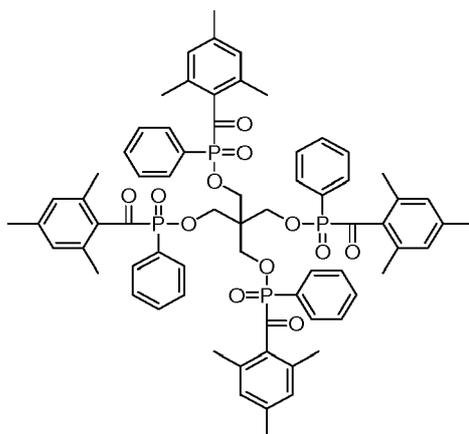


Se agitó una solución de 100 ml de tolueno, 3,49 g de trietilamina y 5,31 g de cloruro fenil(2,4,6-trimetilbenzoil) fosfínico a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno. Se añadieron 0,8 g de 4-aminometil-1,8-octanodiamina (Ascend Performance Materials LLC, EE. UU.) y se agitó la solución durante 1,5 horas. Al final de la reacción, se añadieron 100 ml de agua desionizada, se separó la fase orgánica y fue lavada una vez con 100 ml de una solución acuosa saturada de NaHCO<sub>3</sub> y dos veces con 100 ml de agua. Entonces, se secó la solución orgánica sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se retiró el disolvente a presión reducida. Se purificó el producto de reacción mediante cromatografía en columna rápida en gel de sílice (diclorometano/metanol 95:5) obteniendo 1 g de fotoiniciador, como un líquido viscoso.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 0,9-1,72 (m, 11H), 1,90-2,04 (m, 12H), 2,16-2,25 (m, 9H), 2,78-3,52 (m, 6H), 6,56-6,68 (m, 6H), 7,26-7,88 (m, 15H)

Ejemplo 7

Preparación del FI - 13:

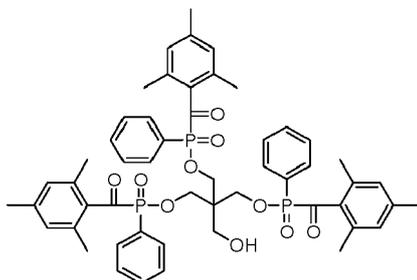


Se calentó una solución de 25 ml de tolueno, 2,44 g de trietilamina y 3,5 g de cloruro fenil(2,4,6-trimetilbenzoil) fosfínico hasta 60°C en una atmósfera de nitrógeno. Se añadieron 0,5 g de pentaeritritol y se agitó la solución durante una hora. Se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se añadieron 10 ml de agua desionizada. Se separó la fase orgánica, fue lavada una vez con 20 ml de solución acuosa saturada de NaHCO<sub>3</sub> y dos veces con 20 ml de agua y finalmente secada sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se eliminó el disolvente a presión reducida. Se purificó el producto de reacción mediante cromatografía en columna rápida en gel de sílice (tolueno/acetato de etilo 6:4; factor de retención (Rf) 0,7), obteniendo 0,3 g de fotoiniciador, como un líquido viscoso.

- 5
- 10 <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1,85-1,96 (m, 24H), 2,05-2,11 (m, 12H), 4,02-4,12 (m, 8H), 6,56-6,66 (m, 8H), 7,21-7,51 (m, 12H), 7,59-7,61 (m, 8H)

#### Ejemplo 8

Preparación del FI-16:

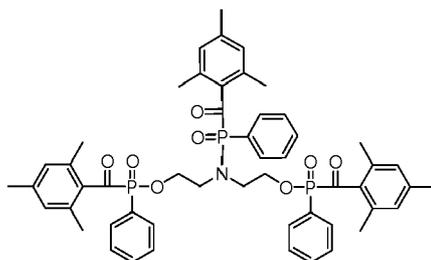


- 15 Se preparó el fotoiniciador siguiendo el mismo procedimiento del Ejemplo 7. Se purificó el producto de reacción mediante cromatografía en columna rápida en gel de sílice (tolueno/acetato de etilo 6:4; Rf 0,3) obteniendo 0,5 g de fotoiniciador, como un líquido viscoso.

- 20 <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1,88-2,00 (m, 18H), 2,05-2,08 (m, 9H), 3,20 (s, 2H), 3,82-4,00 (m, 6H), 6,58-6,70 (m, 6H), 7,24-7,40 (m, 6H), 7,40-7,54 (m, 3H), 7,60-7,75 (m, 6H)

#### Ejemplo 9

Preparación del FI-8:



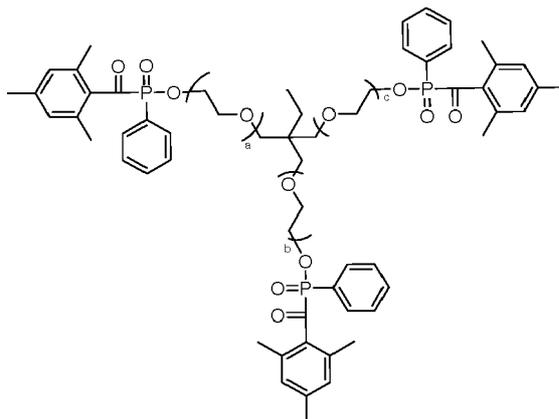
- 25 Se calentó una solución de 150 ml de diclorometano, 3,49 g de trietilamina y 5,31 g de cloruro fenil(2,4,6-trimetilbenzoil) fosfínico hasta 50°C en una atmósfera de nitrógeno. Se añadieron 0,4 g de dietanolamina y se agitó la solución durante 2 horas. Se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se añadieron 10 ml de

agua desionizada. Se separó la fase orgánica, fue lavada tres veces con 100 ml de una solución acuosa saturada de  $\text{NaHCO}_3$  y dos veces con 100 ml de agua y secada finalmente sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Se evaporó el disolvente a presión reducida. Se purificó el producto de reacción mediante cromatografía en columna rápida en gel de sílice (diclorometano/metanol 9:1), obteniendo 0,5 g de fotoiniciador, como un líquido viscoso.

5  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 1,98 (s, 18H), 2,14 (s, 9H), 3,08-3,22 (m, 4H), 3,97-4,15 (m, 4H), 6,68 (s, 6H), 7,27-7,39 (m, 6H), 7,41-7,51 (m, 3H), 7,61-7,76 (m, 6H).

#### Ejemplo 10

Preparación del FI-17 (siendo a+ b+ c aproximadamente 7):

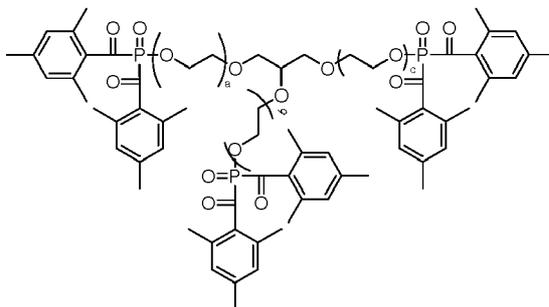


10 Se calentó una solución de 150 ml de diclorometano, 10,5 g de trietilamina y 15 g de cloruro fenil(2,4,6-trimetilbenzoil) fosfínico hasta 50°C en una atmósfera de nitrógeno. Se añadieron 5 g de Perstorp 3380 (trimetilolpropano etoxilado, Perstorp Specialty Chemicals A.B.) y se agitó la solución durante 2 horas. Se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se añadieron 200 ml de agua desionizada. Se separó la fase orgánica, fue lavada tres veces con 200 ml de una solución acuosa saturada de  $\text{NaHCO}_3$  y dos veces con 200 ml de agua y secada sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Se eliminó el disolvente a presión reducida y se purificó el producto mediante cromatografía en columna rápida en gel de sílice (diclorometano/metanol 97:3), obteniendo 7,35 g de fotoiniciador, como un líquido viscoso.

15  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 0,64-0,82 (m, 3H), 1,20-1,38 (m, 2H), 2,02 (s, 18H), 2,19 (s, 9H), 3,11-3,63 (m, 30H), 3,80-4,6 (m, 7H), 6,72 (s, 6H), 7,32-7,58 (m, 9H), 7,68 -7,82 (m, 6H)

#### Ejemplo 11

Preparación del FI-12 (siendo a+ b+ c aproximadamente 8,5):



25 Se calentó una solución de 10 ml de diclorometano, 56,67 mg de trietilamina y 210 mg de cloruro de bis(2,4,6-trimetilbenzoil) fosfínico (preparado según el documento WO2014/095724 (BASF A.G.)) hasta 50°C en una atmósfera de nitrógeno. Se añadieron 86 mg de Aionico GL/609 y se agitó la solución durante una hora. Se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se añadieron 5 ml de agua desionizada. Se separó la fase orgánica y fue lavada una vez con 5 ml de una solución acuosa saturada de  $\text{NaHCO}_3$  y dos veces con 5 ml de agua, secada sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se evaporó el disolvente a presión reducida. El producto fue purificado mediante cromatografía en columna rápida en gel de sílice (diclorometano/metanol 9:1) obteniendo 0,1 g de fotoiniciador.

30  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 2,15 (s, 18H), 2,26 (s, 36H), 3,42-3,89 (m, 40H), 6,72 (s, 12H)

Ensayo de rendimiento

Formulación transparente

Se prepararon las composiciones fotocurables según la invención disolviendo los fotoiniciadores de los Ejemplos 1-6 y 10 con una concentración de un 4% en peso en una mezcla de 99,5:0,5 p/p de Ebecryl 605 y Ebecryl 350 (Allnex).

5 Se utilizó una composición fotocurable que comprende un 4% en peso de Lucirin TPO-L (BASF AG) como Ejemplo comparativo.

10 Se expuso a cada composición fotocurable, colocada en el soporte de muestras de un espectrofotómetro FT-IR (FT-IR 430-Jasco), a distintas fuentes de luz (lámpara de mercurio de 160 W y LED de 9000 mW/cm<sup>2</sup> emitiendo a 400 nm) colocadas a una distancia de 65 mm desde la muestra y con un ángulo de 30°. Se obtuvieron espectros IR a intervalos constantes de tiempo durante la exposición y se determinó la reducción, con el tiempo, del área del pico a 1408 cm<sup>-1</sup>, asignada al enlace doble acrílico, utilizando el soporte lógico de IR. Esto permite cuantificar el grado de polimerización y, por lo tanto, la eficacia del fotoiniciador.

La Tabla 2 documenta el % de polimerización con el tiempo. La Tabla 3 documenta el % de polimerización con el tiempo corregido para el número de grupos fotoactivos en cada formulación.

15 Tabla 2

Fotoiniciador	Lámpara de mercurio después de 0,2"	Lámpara de mercurio después de 1"	LED de 400 nm después de 0,5"	LED de 400 nm después de 2"
Lucirin TPO-L*	61	63	60	62
Ejemplo 1	57	58	55	55
Ejemplo 2	62	64	61	62
Ejemplo 3	64	67	54	56
Ejemplo 4	58	59	54	55
Ejemplo 5	62	63	49	50
Ejemplo 6	39	41	46	47
Ejemplo 10	63	64	63	64
* Comparativo				

Tabla 3

Fotoiniciador	Lámpara de mercurio después de 0,2"	Lámpara de mercurio después de 1"	LED de 400 nm después de 0,5"	LED de 400 nm después de 2"
Lucirin TPO-L*	61	63	60	62
Ejemplo 1	71	72	68	68
Ejemplo 2	84	86	82	84
Ejemplo 3	92	96	77	80
Ejemplo 4	66	67	62	63
Ejemplo 5	62	63	49	50
Ejemplo 6	41	43	48	49
Ejemplo 10	83	84	83	84

Fotoiniciador	Lámpara de mercurio después de 0,2"	Lámpara de mercurio después de 1"	LED de 400 nm después de 0,5"	LED de 400 nm después de 2"
* Comparativo				

5 Los resultados de las Tablas 2 y 3 demuestran la reactividad elevada de los óxidos multifuncionales de mono y bis-acilfosfina de la invención, considerando, en particular, la reactividad por grupo fotoactivo (Tabla 3). Se pueden comparar estos rendimientos con los de fotoiniciadores de la técnica anterior documentados en los documentos US2012/0046376 (Tablas 8 y 9), US 7.166.647 (Tabla 1) y US 7.354.957 (col. 14, líneas 44-54), y también en Macromol. Chem. Phys. 208, 2007, 1694-1706 (Tablas 4 y 5) y J. Photochem. Photobio. A: Chem. 159, 2003, 103-114 (Tabla 5).

#### Composiciones pigmentadas en cian

10 Se prepararon las composiciones fotocurables para el ensayo disolviendo los fotoiniciadores de los Ejemplos 1-5 con una concentración del 5,0% en peso en una tinta cian para una impresión por chorro de tinta.

Se utilizó una composición fotocurable que comprendía un 5% en peso de Lucirin TPO-L (BASF A.G.) como Ejemplo comparativo.

15 Se expusieron las composiciones fotocurables, colocadas en el soporte de muestras de un espectrofotómetro FT-IR (FT-IR 430-Jasco), a una fuente LED (400 nm, 9000 mW/cm<sup>2</sup>) ubicada a una distancia de 65 mm desde la muestra y con un ángulo de 30°.

Se obtuvieron espectros IR a intervalos constantes de tiempo durante la exposición y se determinó la reducción, con el tiempo, del área del pico a 1408 cm<sup>-1</sup> asignada al enlace doble acrílico utilizando el soporte lógico de IR. Esto permite cuantificar el grado de polimerización y, por lo tanto, la eficacia del fotoiniciador.

En la Tabla 4 se documentan los resultados, expresados como % de polimerización con el tiempo.

20 Tabla 4

Fotoiniciador	después de 0,5"	después de 2"
Lucirin TPO-L*	13	29
Ejemplo 1	12	26
Ejemplo 2	18	34
Ejemplo 3	6	10
Ejemplo 4	12	26
Ejemplo 5	15	32
* Comparativo		

#### Composiciones pigmentadas en blanco

25 Se prepararon las composiciones fotocurables para el ensayo disolviendo cada uno los fotoiniciadores de los Ejemplos 1-5 con una concentración de un 6,0% en peso en un sistema pigmentado en blanco que comprende poliestireno insaturado diluido con estírol y un 20% en peso de dióxido de titanio.

Se homogeneizaron las composiciones resultantes con un agitador mecánico y fueron aplicadas sobre un sustrato de vidrio (20×10 cm) con un grosor de 100 μm por medio del aplicador de película (Erichsen, Quadruple Film Applicator, modelo 360). Se eliminó el disolvente mediante evaporación a 30°C durante 5 min y luego se expuso la película a una lámpara de galio (120 W/cm) con una velocidad de línea de 10 m/min.

30 Se utilizó una composición blanca fotocurable que comprendía un 6% en peso de Lucirin TPO-L (BASF A.G.) como Ejemplo comparativo.

## ES 2 706 881 T3

Se evaluaron los rendimientos de los fotoiniciadores determinando la dureza según el procedimiento estándar ASTM D4366 (Konig Pendulum) y la estabilidad cromática, según el índice de blancura de Berger, utilizando una guía colorimétrica 45/0 (BYK).

5 Antes de la determinación del rendimiento, se acondicionaron las películas curadas en la oscuridad durante 12 horas a temperatura ambiente.

En la Tabla 5 se documentan los resultados.

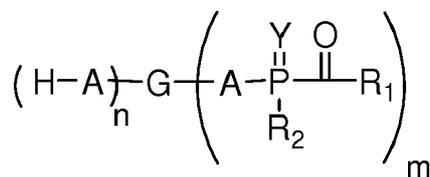
Tabla 5

Fotoiniciador	Dureza (seg.)	Índice de blancura
Lucirin TPO-L*	158	75,8
Ejemplo 1	147	79,4
Ejemplo 2	141	79,0
Ejemplo 3	120	74,8
Ejemplo 4	143	79,5
Ejemplo 5	165	75,8
* Comparativo		

10 Los óxidos multifuncionales de mono y bis-acilfosfina de la invención muestran una reactividad comparable o superior a la de Lucirin TPO-L, también en las composiciones pigmentadas. También muestran una estabilidad cromática (sin amarilleamiento) comparable al fotoiniciador monofuncional.

## REIVINDICACIONES

1. Fotoiniciadores de la fórmula I:



I

en la que:

5 cada A representa, independientemente entre sí, O, S, NR<sub>3</sub>;

G es un residuo del compuesto multifuncional (núcleo) G-(A-H)<sub>m+n</sub>, representando cada A-H un grupo alcohólico o amino o tiol;

10 m y n son ambos números enteros y m+n está comprendido entre 3 y 10;

m está comprendido entre 3 y 8;

15 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> son, independientemente entre sí, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> y cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, cada uno de los cuales es ininterrumpido o interrumpido por uno o más átomos de oxígeno y/o de azufre y/o uno o más grupos imino sustituidos o no sustituidos, o son un radical heterocíclico de cinco a seis miembros que contienen átomos de oxígeno y/o de nitrógeno y/o de azufre, pudiendo ser cada uno de dichos radicales sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alcoxi, heteroátomos y/o radicales heterocíclicos;

20 R<sub>2</sub> también puede ser R<sub>1</sub>-(C=O)-;

Y es O o S;

25 R<sub>3</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

con la salvedad de que los fotoiniciadores de la fórmula I no contienen grupos etilénicamente insaturados fotocurables.

2. Los fotoiniciadores de la reivindicación 1, en los que en la fórmula I, m+n está comprendido entre 3 y 8.

3. Los fotoiniciadores de la reivindicación 1, en los que en la fórmula I, m está comprendido entre 3 y 6.

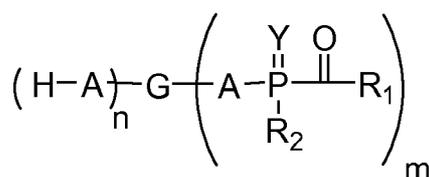
30 4. Los fotoiniciadores de la reivindicación 1, en los que en la fórmula I, R<sub>1</sub> es fenilo, 2,6-diclorofenilo, 2,4,6-triclorofenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2,6-dietilfenilo, 2,6-dimetoxifenilo, 2,6-dietoxifenilo, α-naftilo, 2,6-dinitrofenilo, 2,6-dimetilciclohexilo, 2,6-dietilciclohexilo, 2,6-dimetoxiciclohexilo, 2,6-dietoxiciclohexilo o 2,6-diclorociclohexilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo y 2-etilhexilo.

35 5. Los fotoiniciadores de la reivindicación 1, en los que en la fórmula I, R<sub>2</sub> es R<sub>1</sub>-(C=O)-, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, 2-etilhexilo, fenilo, xililo, 4-bifenilo, 2-, 3- o 4-clorofenilo, 2,4-diclorofenilo, 2-, 3- o 4-metilfenilo, 2,4-metilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2-, 3- o 4-etilfenilo, 2-, 3- o 4-metoxifenilo, 2,4-dimetoxifenilo, 2-, 3- o 4-etoxifenilo, α-naftilo, metilnaftilo, cloronaftilo, etoxinaftilo y 2- o 4-nitrofenilo.

6. Los fotoiniciadores de la reivindicación 1, en los que se escoge G-(A-H)<sub>m+n</sub> entre polioles monoméricos, oligoméricos, poliméricos y mezclas de los mismos.

40 7. La composición fotocurable que comprende:

a) desde 0,05 hasta 20% en peso de al menos un fotoiniciador de la fórmula I;



I

en la que A, G, m, n, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, Y y R<sub>3</sub> tienen el mismo significado descrito en la reivindicación 1 y no contienen grupos etilénicamente insaturados fotocurables;

b) desde 30 hasta 99,9% en peso de al menos un compuesto etilénicamente insaturado.

5 8. La composición fotocurable de la reivindicación 7, que comprende:

a) desde 0,2 hasta 10% en peso de al menos dicho fotoiniciador;

b) desde 50 hasta 98,9% en peso de al menos un compuesto etilénicamente insaturado.

10 9. La composición fotocurable de la reivindicación 7, que comprende, además:

c) desde 0,5 hasta 15% en peso de otro fotoiniciador.

10. La composición fotocurable de la reivindicación 7, que comprende, además:

d) desde 0,05 hasta 12% en peso de un fotosensibilizador.