

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 726**

51 Int. Cl.:

C07F 9/53 (2006.01)

G03F 7/029 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2014 PCT/IB2014/062730**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.01.2015 WO15004566**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2014 E 14822691 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 3019508**

54 Título: **Fotoiniciador líquido de óxido de bisacilfosfina**

30 Prioridad:

08.07.2013 EP 13175468

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

24.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CUNNINGHAM, ALLAN FRANCIS;
MISTELI, KATHARINA;
DIETLIKER, KURT y
GRIMM, BEAT**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 720 726 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

Fotoiniciador líquido de óxido de bisacilfosfina

La presente invención se refiere a nuevos fotoiniciadores líquidos de óxido de bisacilfosfina, la preparación y el uso de tales compuestos.

5 Dado que la tecnología de los compuestos de óxido de mono y bisacilfosfina se está volviendo cada vez más importante debido a las excelentes propiedades fotoiniciadoras de estos compuestos, también existe la necesidad de una forma líquida y fácil de usar de estos fotoiniciadores con un desempeño mejorado en la aplicación y proceso de curado.

10 Los compuestos fotoiniciadores de óxido de bisacilfosfina se describen, por ejemplo, en el documento US4737593. Un proceso para preparar derivados de acilfosfano usados como fotoiniciadores en el documento WO 2006/056541.

15 La mayoría de los fotoiniciadores de óxido de bisacilfosfina (BAPO) conocidos hasta ahora son compuestos sólidos. Como ejemplo, el óxido de fenil-bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina (Irgacure® 819) es un sólido amarillento con un punto de fusión de 127-132°C. Si bien estos compuestos son muy apreciados por su desempeño en el curado, el experto en la materia sabe que muchos de estos compuestos son difíciles de disolver e incorporar en una formulación curable por radiación. Por lo tanto, la preparación de formulaciones curables por radiación que contienen estos fotoiniciadores es a menudo un proceso tedioso, que requiere un largo tiempo y/o temperaturas más altas para incorporar de manera homogénea el fotoiniciador. Además, el manejo de compuestos sólidos en polvo en un proceso de aplicación es complejo, ya que se deben tomar las medidas adecuadas para evitar la formación de polvo. Una forma líquida de un fotoiniciador de óxido de bisacilfosfina con el mismo o mejor desempeño que los derivados sólidos conocidos que se pueden usar en un proceso de agitación simple es muy apreciada.

20 Además, a menudo es ventajoso usar fotoiniciadores de óxido de bisacilfosfina en combinación con otros tipos de fotoiniciadores para lograr un desempeño de curado óptimo. Las combinaciones ampliamente utilizadas son, por ejemplo, mezclas de compuestos de α -hidroxicetona con compuestos de óxido de bisacilfosfina como se describen, por ejemplo, en el documento GB2310855. Para proporcionar un desempeño óptimo, una mezcla debe aplicarse en una forma homogénea, que es difícil de obtener mediante la simple mezcla de dos o más componentes fotoiniciadores. La homogeneidad más alta se obtiene si la mezcla es un líquido, y por lo tanto, la mayoría de las combinaciones de fotoiniciadores que contienen un fotoiniciador de óxido de bisacilfosfina son líquidos. Las mezclas líquidas se pueden obtener disolviendo el fotoiniciador sólido de óxido de bisacilfosfina en otro fotoiniciador líquido o una mezcla fotoiniciadora que es de forma líquida. Alternativamente, es bien sabido que las mezclas de dos o más componentes sólidos pueden formar un líquido si se mezclan en la proporción de una mezcla eutéctica con un punto de fusión suficientemente por debajo de la temperatura de manipulación. Un inconveniente de tales mezclas líquidas que contienen un componente de solubilidad relativamente pobre es el hecho de que generalmente solo son estables dentro de un intervalo limitado de la proporción de mezcla. Los cambios pronunciados en las condiciones ambientales durante el almacenamiento, tales como la temperatura, pueden resultar en la cristalización de componentes poco solubles, haciendo que la mezcla no sea homogénea y, por lo tanto, no utilizable. Además, el intervalo limitado de relaciones de mezcla impide la optimización de la relación del producto según se requiera para un desempeño de curado óptimo. Por lo tanto, existe la necesidad de un fotoiniciador líquido de óxido de bisacilfosfina que permita expandir considerablemente la proporción de mezcla para producir mezclas líquidas con otros fotoiniciadores, con posibilidades ilimitadas en particular si los otros componentes fotoiniciadores también son líquidos.

35 Por lo tanto, se han informado muchos esfuerzos para producir fotoiniciadores líquidos de óxido de bisacilfosfinas. De hecho, la introducción de sustituyentes adecuados en la estructura de óxido de bisacilfosfina da como resultado compuestos que no son cristalinos. Sin embargo, aunque estos compuestos no son sólidos, debido al tamaño de la molécula, generalmente son resinas o lacas altamente viscosas que no pueden manipularse fácilmente, por ejemplo, por vertido. De hecho, estos compuestos deben solubilizarse agregando diluyentes adecuados, tales como un disolvente, o calentando a una temperatura donde la viscosidad sea lo suficientemente baja. Tales condiciones no son aceptables para una aplicación técnica.

40 Los fotoiniciadores líquidos de óxido de bisacilfosfinas para uso en aplicaciones dentales se han publicado recientemente en el documento US2007/0027229 y en Beilstein J. Org. Chem 2010, 6, 26 por N. Moszner et al. Las estructuras portan sustituyentes seleccionados en las fracciones benzoilo y/o P-arilo, por ejemplo, sustituyentes alquilo flexibles interrumpidos por heteroátomos tales como oxígeno. Los compuestos de benzoilo y/o P-arilo sustituidos utilizados para la síntesis de las estructuras de óxido de bisacilfosfina deben prepararse en secuencias sintéticas de varias etapas.

55 Un artículo titulado "Liquid Bis-Acylphosphine Oxide (BAPO) Photoinitiators" ha sido presentado por C. C. Chiu en RadTech USA 2010. Sin embargo, el fotoiniciador líquido informado es, de hecho, una mezcla de una bisacilfosfina y el correspondiente óxido de bisacilfosfina (Irgacure® 819). Aunque dicha mezcla es líquida, es bien sabido que las bisacilfosfinas se oxidan fácilmente al permanecer en una atmósfera que contiene oxígeno para dar el correspondiente óxido de bisacilfosfina. Por lo tanto, tal mezcla de una bisacilfosfina y un óxido de bisacilfosfina no es estable durante

el almacenamiento, sino que se convertirá en el óxido de bisacilfosfina sólido. Esta pobre estabilidad química limita sus aplicaciones industriales como los recubrimientos.

Recientemente se han reivindicado ésteres bisacilfosfínicos que portan un sustituyente P-OR como fotoiniciadores líquidos BAPO. Aunque la preparación de fotoiniciadores líquidos del éster de ácido bisacilfosfínico como se reivindica en el documento WO2012/012067 es deseable en vista de las limitaciones mencionadas anteriormente de los óxidos de bisacilfosfina sólidos, el documento WO 2012/012067 describe solo el óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-n-butoxifosfina. Sin embargo, los compuestos de esta clase que portan cadenas de alquilo cortas o medianas, como por ejemplo un grupo etilo o hexilo, son compuestos sólidos y no líquidos (véase, por ejemplo, los compuestos descritos en la Solicitud de Patente Europea No. 12197968.6. Por otra parte, el acceso sintético informado es bastante engorroso y costoso y no proporciona un enfoque flexible que permita el ajuste fino fácil de las propiedades de la aplicación.

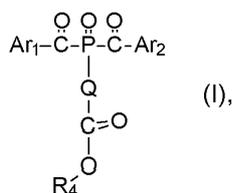
En el documento WO 2013/020469 (T. Chen, Y. Wang) también se han reivindicado derivados similares del éster de ácido bisacilfosfínico. Sin embargo, las estructuras líquidas de óxido de bisacilfosfina reivindicadas en el documento WO 2012/012067 y BAPO reivindicadas en el documento WO 2013/020469 están limitadas a derivados del éster de ácido bisacilfosfínico y no abarcan derivados sustituidos en PR con R como un sustituyente unido mediante un átomo de carbono al átomo de fósforo de la estructura de óxido de bisacilfosfina. Es bien sabido que el sustituyente en el átomo de fósforo en fotoiniciadores de óxido de acilfosfina tiene una influencia decisiva en las propiedades de aplicación del compuesto como fotoiniciador. Esto se hace evidente, por ejemplo, en las diferentes eficiencias del óxido de monoacilfosfina, óxido de (2,4,6-trimetilbenzoi)-difenilfosfina (Lucirin® TPO) y el (2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfinato de etilo (Lucirin® TPO-L).

Como los derivados sustituidos en P-R con R siendo un sustituyente unido a través de un átomo de carbono al átomo de fósforo de la estructura de óxido de bisacilfosfina generalmente proporcionan un perfil de aplicación altamente atractivo, todavía existe la necesidad de fotoiniciadores líquidos de óxido de bisacilfosfinas de este tipo estructural, que no solo son líquidos, sino que también pueden prepararse mediante un proceso simple y económico.

Se ha encontrado ahora que tales fotoiniciadores con un contenido de hasta el 100% de componentes de óxido de bisacilfosfina y un desempeño de curado correspondientemente alto, que son líquidos a temperatura ambiente, pueden obtenerse mediante un proceso simple y económico.

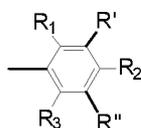
La invención se refiere a una composición fotopolimerizable que comprende: (A) al menos un compuesto fotopolimerizable etilénicamente insaturado monomérico u oligomérico, y (B) al menos una mezcla fotoiniciadora líquida que comprende los componentes:

(a) un compuesto de la fórmula (I)



en el que

Ar₁ y Ar₂ independientemente uno del otro son



o naftilo que está sin sustituir o sustituido una o más veces con R₁, R₂, R₃ o R';

R₁ y R₃, independientemente uno del otro, son alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o halógeno;

R₂ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, halógeno, alcoxi C₁-C₄ o alcoxi C₂-C₂₀ que está interrumpido por uno o más O;

Q es alquileno C₁-C₄;

R₄ es metilo o etilo;

R' y R'' independientemente uno de otro son hidrógeno o PG-Y-R'''- X-;

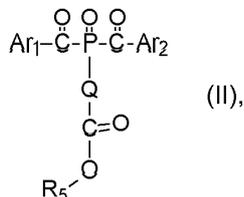
PG es un grupo polimerizable o metilo o etilo;

Y es un enlace directo, O o S;

X es un enlace directo, O o S;

R''' es un enlace directo, alquileno C₁-C₂₀ o alquileno C₂-C₂₀ que está interrumpido por uno o más O;

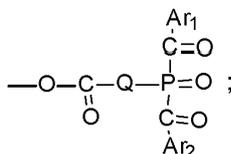
(b) uno o más compuestos de la fórmula (II)



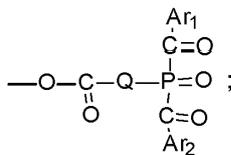
5 en los que

Ar₁, Ar₂ y Q son como se definieron anteriormente, y

R₅ es alquilo C₃-C₃₀ que está sin sustituir o sustituido por uno o más de los grupos seleccionados de OH y



10 o R₅ es alquilo C₂-C₂₈ que está interrumpido por uno o más O o cicloalquileno C₃-C₃ y en el que dicho alquilo C₂-C₂₈ interrumpido por uno o más O o cicloalquileno C₃-C₃ no está sustituido o está sustituido por uno o más de los grupos seleccionados de OH y



y

(c) opcionalmente un compuesto de la fórmula (III)

15 $\text{R}_5 - \text{OH} \quad (\text{III}),$

en el que

R₅ es como se definió anteriormente.

20 El alquilo C₁-C₂₀ es lineal o ramificado y es, por ejemplo, alquilo C₁-C₁₈, C₁-C₁₄, C₁-C₁₂, C₁-C₈, C₁-C₆ o C₁-C₄. Los ejemplos son metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, 2,4,4-trimetilpentilo, 2-etilhexilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, octadecilo e icosilo.

El alquilo C₁-C₄ es lineal o ramificado y es, por ejemplo, alquilo C₁-C₃, C₁-C₂, C₂-C₄, C₃-C₄ o C₂-C₃. Los ejemplos son metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo y terc-butilo.

25 El alquilo C₃-C₃₀ es lineal o ramificado y es, por ejemplo, alquilo C₃-C₂₈, C₃-C₂₄, C₃-C₂₀, C₃-C₁₈, C₃-C₁₄, C₃-C₁₂, C₃-C₈, C₃-C₆ o C₃-C₄. Los ejemplos son metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, 2,4,4-trimetilpentilo, 2-etilhexilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, octadecilo, icosilo, etc.

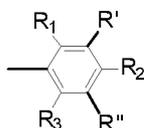
El alquilo C₃-C₃₀ que está interrumpido por uno o más O está interrumpido, por ejemplo, por 1-14, 1-12, 1-10, 1-8, 1-4, 1, 2 o 3 O.

30 Alquilo C₃-C₃₀ y alquilo C₃-C₂₈ que está interrumpido por uno o más O que están sustituidos con uno o más OH son, por ejemplo, sustituidos 1-5, 1-3 o uno o dos grupos OH.

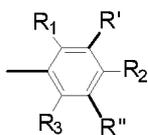
El alcoxi C₁-C₄ es lineal o ramificado y es, por ejemplo, alcoxi C₁-C₃, C₁-C₂, C₂-C₄, C₃-C₄ o C₂-C₃. Los ejemplos son metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butiloxi, sec-butiloxi, iso-butiloxi y terc-butiloxi.

- 5 El alcoxi C₂-C₁₀ interrumpido por uno o más O es por ejemplo interrumpido 1-9, 1-7, 1-4 o una o dos veces por O. En caso de que los grupos estén interrumpidos por más de un O, dichos átomos de O están separados entre sí por al menos un grupo metileno, es decir, los átomos de O no son consecutivos. Ejemplos son las siguientes unidades estructurales -O-CH₂-O-CH₃, -O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₃, -O-[CH₂CH₂O]_vCH₃, con v = 1-4, -O-(CH₂CH₂O)₄CH₂CH₃, -O-CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃, o -O-CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂CH₃.
- Halógeno es flúor, cloro, bromo y yodo, especialmente flúor, cloro y bromo, preferiblemente flúor y cloro, el cloro es el más preferido.
- 10 Alquileo C₁-C₂₀ es lineal o ramificado y es, por ejemplo, alquileo C₁-C₁₈, C₁-C₁₄, C₁-C₁₂, C₁-C₈, C₁-C₆ o C₁-C₄, por ejemplo metileno, etileno, propileno, 1-metiletileno, 1,1-dimetiletileno, butileno, 1-metilpropileno, 2-metil-propileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno, dodecileno, tetradecileno, hexadecileno u octadecileno.
- 15 El alquileo C₂-C₂₀ que está interrumpido por uno o más O es lineal o ramificado y, por ejemplo, está interrumpido 1 a 9 veces, por ejemplo de 1 a 7 veces o una o dos veces por O. Los átomos de O que interrumpen no son sucesivos. Esto produce unidades estructurales como, por ejemplo, -CH₂-O-CH₂-, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -[CH₂CH₂O]_y-, -[CH₂CH₂O]_y-CH₂-, donde y = 1-9, -(CH₂CH₂O)₇CH₂CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)- o -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₂-, etc.
- Un grupo polimerizable adecuado en la presente invención es, por ejemplo, -CH₂-CH=CH₂, -CH₂-C(CH₃)=CH₂, -C(CH₃)=CH₂, -CH=CH₂, -O-(CO)-C(CH₃)=CH₂, -O-(CO)-CH=CH₂.
- 20 "Catalizador fotolatente" o "fotoiniciador" se refiere a un compuesto, que después de la irradiación con luz, en particular con luz de las longitudes de onda 150-800 nm, por ejemplo, 200-800 o 200-600 nm, proporciona un catalizador activo o un radical activo.
- Los términos "y/o" o "o/y" en el presente contexto tienen la intención de expresar que no solo una de las alternativas definidas (sustituyentes) puede estar presente, sino también varias de las alternativas definidas (sustituyentes) juntas, a saber, mezclas de diferentes alternativas (sustituyentes). El término "al menos" pretende definir uno o más de uno, por ejemplo uno o dos o tres, preferiblemente uno o dos.
- 25 El término "opcionalmente sustituido" significa que el radical al que se refiere no está sustituido o está sustituido.
- A lo largo de esta memoria descriptiva y de las reivindicaciones que siguen, a menos que el contexto requiera lo contrario, se entenderá que la palabra "comprende", o las variaciones tales como "que comprende", implican la inclusión de un entero o etapa o grupo de enteros o etapas especificadas pero no la exclusión de cualquier otro entero o etapa o grupo de enteros o etapas.
- 30 El término "(met)acrilato" en el contexto de la presente solicitud se refiere 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 pretenden referirse a todas las categorías de las reivindicaciones, es decir, a las composiciones, usos y también reivindicaciones de procesos.
- 35 Debe entenderse que esta invención no está limitada a compuestos particulares, configuraciones, etapas del método, sustratos y materiales descritos en el presente documento, ya que dichos compuestos, configuraciones, etapas del método, sustratos y materiales pueden variar algo. También debe entenderse que la terminología empleada en el presente documento se usa con el fin de describir solo realizaciones particulares y no pretende ser limitante, ya que el alcance de la presente invención está limitado solo por las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes.
- 40 Debe observarse que, tal como se utiliza en esta especificación y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "uno, una" y "el, la" incluyen referentes plurales, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.
- Si no se define nada más, se pretende que los términos y la terminología científica utilizados en este documento tengan los significados entendidos comúnmente por los expertos en la técnica a los que se refiere esta invención.
- 45 El término "aproximadamente" tal como se usa en relación con un valor numérico a través de toda la descripción y las reivindicaciones denota un intervalo de precisión, familiar y aceptable para un experto en la materia. Dicho intervalo es de +/- 10%.

Ar₁ y Ar₂ independientemente uno del otro son



o naftilo no sustituido o sustituido una o más veces con R₁, R₂, R₃, R' o R". En particular, Ar₁ y Ar₂ independientemente de cada uno son



Preferiblemente, Ar₁ y Ar₂ son idénticos.

- 5 R₁ y R₃, independientemente uno del otro, son alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o halógeno. Por ejemplo, R₁ y R₃ independientemente uno del otro son alquilo C₁-C₄, en particular metilo, o alcoxi C₁-C₄, en particular metoxi. Preferiblemente, R₁ y R₃, independientemente uno del otro, son alquilo C₁-C₄, en particular metilo. En los compuestos preferidos, R₁ y R₃ son idénticos.

- 10 R₂ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, halógeno, alcoxi C₁-C₄ o alcoxi C₂-C₂₀ que está interrumpido por uno o más O. R₂ en particular es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, en particular metilo, o alcoxi C₁-C₄, en particular metoxi. Preferiblemente, R₂ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄, en particular metilo. En los compuestos preferidos, R₂ es alquilo C₁-C₄, en particular metilo.

R₂ es, por ejemplo, idéntico a R₁ y R₃.

Q es por ejemplo alquileno C₁-C₄ o alquileno C₁-C₂, en particular metileno.

R₄ es metilo o etilo, en particular metilo.

- 15 R' y R'' independientemente uno del otro son hidrógeno o PG-Y-R'''-X-, en particular hidrógeno. En los compuestos preferidos, R' y R'' son idénticos.

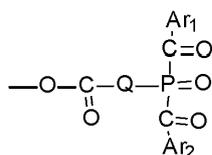
PG es un grupo polimerizable o alquilo C₁-C₁₀. PG como grupo polimerizable es preferiblemente CH₂=CH-CH₂-, CH₂=CH-, CH₂=CH-COO-, CH₂=C(CH₃)-COO-, metilo o etilo. PG, por ejemplo, es alquilo C₁-C₁₀, en particular metilo o etilo. O PG es, por ejemplo, CH₂=CH-CH₂-, CH₂=CH-, CH₂=CH-COO- o CH₂=C(CH₃)-COO-.

- 20 Y es un enlace directo, O o S. Y, por ejemplo, es un enlace directo u O, o es un enlace directo o S, o es O o S. Preferiblemente Y es un enlace directo u O, en particular un enlace directo.

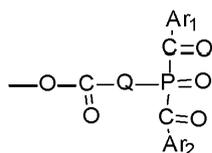
X es un enlace directo, O o S. X, por ejemplo, es un enlace directo u O, o es un enlace directo o S, o es O o S. Preferiblemente, X es un enlace directo u O, en particular un enlace directo.

- 25 R''' es un enlace directo, alquileno C₁-C₂₀ o alquileno C₂-C₂₀ que está interrumpido por uno o más O. Por ejemplo R''' es alquileno C₁-C₂₀ o alquileno C₂-C₂₀ que está interrumpido por uno o más O, por ejemplo alquileno C₁-C₁₂ o alquileno C₂-C₁₂ interrumpido por 1-6 O.

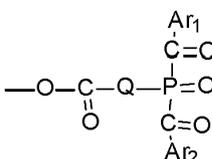
R₅ es, por ejemplo, alquilo C₃-C₃₀, o alquilo C₂-C₂₈ que está interrumpido por cicloalquileno C₃-C₃, ambos de los cuales están no sustituidos o sustituidos con



- 30 u OH. En particular, R₅ es alquilo C₃-C₁₂, que está sin sustituir o sustituido por



Preferiblemente, R₅ es alquilo C₃-C₁₂ no sustituido, especialmente octilo o nonilo, o es alquilo C₃-C₁₂, especialmente hexilo, que está sustituido con



El componente (b), por ejemplo, comprende uno o más compuestos diferentes de fórmula (II). Estos uno o más compuestos diferentes de fórmula (II), por ejemplo, portan diferentes grupos R₅.

Uno o más compuestos de la fórmula (II) se refieren a m compuestos de la fórmula (II), en donde m es por ejemplo 1-35, 5-35, 25-35, 1-25, 1-20, 1-10, 1-8, 1-6 o 1-3.

- 5 De forma interesante es una composición fotopolimerizable como se definió anteriormente que comprende una mezcla fotoiniciadora líquida como se definió anteriormente, en donde están presentes 0,1 a 25% del componente (a), 75 a 99,9% del componente (b) y 0 a 25% del componente (c).

Por ejemplo, la mezcla comprende 0,1-20% del componente (a), 80-99,9% del componente (b) y 0-19,9% del componente (c).

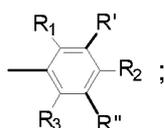
- 10 O la mezcla de fotoiniciador líquido comprende, por ejemplo, 1-25% del componente (a), 75-99,0% del componente (b) y 0-24% del componente (c).

En otra realización, la mezcla fotoiniciadora líquida comprende 2-10% del componente (a), 90-98% del componente (b) y 0-5% del componente (c).

- 15 Se prefieren las mezclas fotoiniciadoras líquidas en las que la cantidad de (a) y (c) es <10%, por ejemplo 1-9%, más preferida 5-9%.

De forma interesante es una mezcla fotoiniciadora líquida como se definió anteriormente en la que

Ar₁ y Ar₂, independientemente uno del otro, son



R₁ y R₃, independientemente uno del otro, son alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o halógeno;

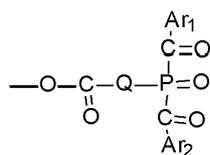
- 20 R₂ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, halógeno, alcoxi C₁-C₄ o alcoxi C₂-C₂₀ que está interrumpido por uno o más O;

Q es alquileno C₁-C₄;

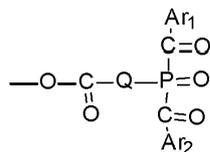
R₄ es metilo o etilo;

R' y R'' son hidrógeno; y

R₅ es alquilo C₃-C₃₀ que está sin sustituir o sustituido por uno o más de los grupos seleccionados de OH y

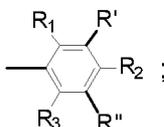


- 25 o R₅ es alquilo C₂-C₂₈ que está interrumpido por uno o más cicloalquileno C₃-C₈ y que el alquilo C₂-C₂₈ interrumpido no está sustituido o está sustituido por uno o más de los grupos seleccionados de OH y



Más interesante es una mezcla fotoiniciadora líquida como se definió anteriormente, en la que

- 30 Ar₁ y Ar₂, independientemente uno del otro, son



R₁ y R₃, independientemente uno del otro, son alquilo C₁-C₄, en particular metilo, o alcoxi C₁-C₄, en particular metoxi;

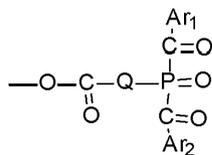
R₂ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, en particular metilo, o alcoxi C₁-C₄, en particular metoxi;

Q es alquileno C₁-C₄, en particular etileno o metileno, preferiblemente metileno;

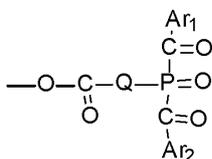
R₄ es metilo o etilo;

R' y R'' son hidrógeno; y

- 5 R₅ es alquilo C₃-C₁₂ que no está sustituido o está sustituido por



o OH, o R₅ es alquilo C₂-C₁₂ que está interrumpido por ciclohexileno o ciclopentileno y cuyo alquilo C₃-C₁₂ interrumpido está sustituido por



- 10 u OH.

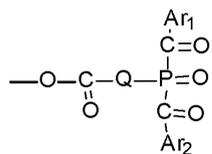
Se prefiere una mezcla fotoiniciadora líquida como se definió anteriormente, en la que en los compuestos de fórmula (I), (II) y (III)

R₁, R₂ y R₃ son alquilo C₁-C₄;

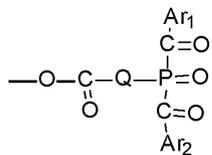
R' y R'' son hidrógeno;

- 15 Q es metileno, y

R₅ es alquilo C₃-C₃₀ que está sin sustituir o sustituido por



o R₅ es alquilo C₂-C₂₈ que está interrumpido por cicloalquileno C₃-C₃ y cuyo alquilo C₃-C₂₈ interrumpido está sustituido por



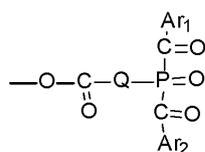
- 20 También es interesante una mezcla fotoiniciadora líquida como se definió anteriormente, en la que en los compuestos de fórmula (I), (II) y (III)

R₁, R₂ y R₃ son alquilo C₁-C₄, en particular metilo;

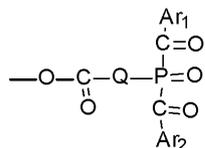
R' y R'' son hidrógeno;

- 25 Q es metileno, y

R₅ es alquilo C₃-C₁₀, en particular octilo o nonilo, que no está sustituido o R₅ es alquilo C₃-C₈, en particular hexilo, que está sustituido por

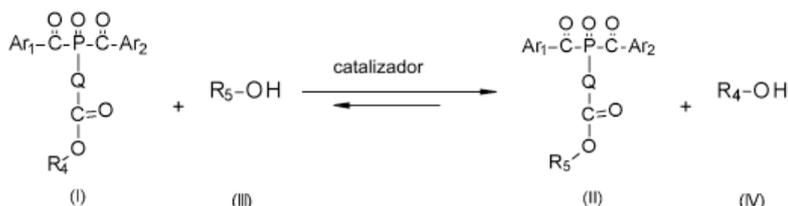


u OH, o R₅ es alquilo C₂-C₆ que está interrumpido por ciclohexileno y que el alquilo C₂-C₆ interrumpido está sustituido por



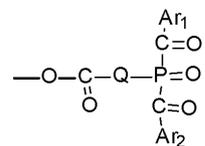
5 u OH.

Las mezclas líquidas de fotoiniciadores de óxido de bisacilfosfina de la presente invención se pueden preparar por transesterificación de un óxido de bisacilfosfina de estructura (I) con alcoholes de estructura (III) de acuerdo con el siguiente esquema:



10 en donde Ar₁, Ar₂, R₄, R₅ y Q son como se han definido anteriormente.

Para obtener compuestos de la fórmula II de una estructura dimérica o multimérica, es decir, compuestos de la fórmula II, en la que R₅ es alquileno que está sustituido por uno o más



como material de partida se emplea un alcohol polifuncional (III) correspondiente.

15 Cuando se emplea un alcohol polifuncional (III), todos los grupos alcohólicos del alcohol polifuncional (III) se pueden esterificar en el producto o productos de transesterificación, o solo una parte de los grupos alcohol del alcohol polifuncional (III) puede ser esterificado. Muy a menudo se obtiene una mezcla de productos con un número diferente de grupos alcohol esterificados del alcohol polifuncional (III). Por ejemplo, si se usa un alcohol polifuncional (III) n-funcional, se obtienen mezclas de productos que contienen alcohol polifuncional (III) monoesterificado para el alcohol polifuncional (III) esterificado n veces. El experto en la materia es consciente de cómo controlar el grado de esterificación hasta cierto punto, por ejemplo, por las condiciones de transesterificación y por la estequiometría de los grupos alcohol en el alcohol polifuncional (III) y el compuesto (I) utilizados en el proceso de transesterificación.

20 Las condiciones para las reacciones de transesterificación son bien conocidas por los expertos en la técnica y las condiciones adecuadas se describen, por ejemplo, en J. Otera, Chem. Rev. 1993, 93, 1449, o U. Schuchardt et al., J. Braz. Chem. Soc. 1998, 9, 199. La reacción se puede realizar en forma líquida usando, por ejemplo, el componente alcohol (III) como disolvente. Alternativamente, la reacción puede realizarse en una solución usando un disolvente que sea inerte bajo las condiciones de transesterificación, tal como por ejemplo pentano, hexano, heptano, ciclohexano, tetrahidrofurano, diclorometano, benceno, tolueno, xileno y similares, o mezclas de los mismos.

25 Si bien la transesterificación se produce esencialmente mezclando los reactivos, es necesario agregar un catalizador para acelerar el proceso y lograr la conversión requerida dentro de un tiempo útil. Los catalizadores típicos utilizados son, por ejemplo, ácidos de Brønsted, ácidos de Lewis, bases de Brønsted o bases de Lewis. El catalizador generalmente se agrega en una pequeña cantidad, típicamente en un intervalo de 0,01-10% en moles con base en el material de partida.

30 Ejemplos de catalizadores útiles para las reacciones de transesterificación son el ácido dodecibencenosulfónico, el ortotitanato de tetraisopropilo, el diisopropóxido-bis-acetilacetoacetato de titanio, el bis-2-(2-metoxietoxi)etoxi-titanio-

bis-acetilacetato, tris(2-etil-hexanonato) de butilestaño, óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, 2-etilhexanoato de estaño (II), isopropilato de litio, 1,3-dicloro-2,2,4,4-tetrabutyl-distanoxano, n-propóxido de zirconio (IV), n-butóxido de zirconio (IV), acetilacetato de zirconio (IV), 2-etilhexanoato de zirconio (IV), acetilacetato de magnesio, acetilacetato de vanadio (III), Fascat 4200, metóxido de litio, acetato de litio, acetato de potasio, carbonato de litio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, acetato de aluminio (III), acetilacetato de aluminio (III), hidróxido sódico de terc-butóxido de aluminio, hidróxido de litio, hidrogenocarbonato de potasio, terc-butilato de potasio, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, (DABCO) 1, 5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) o nitrato de tiamina.

Los catalizadores preferidos son dilaurato de dibutilestaño, tris(2-etilhexanonato) de butilestaño, acetilacetato de aluminio (III), acetilacetato de circonio (IV) o Fascat 4200 (Arkema Inc).

Aunque la reacción de transesterificación se produce a temperatura ambiente o inferior, a menudo es ventajoso usar temperaturas más altas para acelerar aún más la reacción. Por lo tanto, la temperatura de reacción generalmente está en un intervalo entre 20°C y 300°C, por ejemplo en un intervalo entre 30-200°C y preferiblemente en un intervalo entre 40-150°C. El límite superior del intervalo de temperatura útil está definido por el componente más volátil, generalmente el alcohol (III) o el disolvente. Típicamente, las reacciones de transesterificación son procesos reversibles que producen una mezcla en equilibrio. La composición de la mezcla en equilibrio depende de la estabilidad termodinámica de los componentes. Para promover la formación de los productos deseados se pueden aplicar varias medidas. El componente de alcohol (III) se puede usar en un gran exceso sobre la cantidad de óxido de bisacilfosfina (I), promoviendo así un cambio del equilibrio hacia los productos por el efecto de la ley de acción de masas. La remoción del componente de alcohol (IV) por destilación bajo presión normal o bajo vacío es otro medio para cambiar el equilibrio hacia el lado del producto. También es posible utilizar un agente separador para remover el alcohol (IV). Los agentes separadores típicos son, por ejemplo, disolventes tales como benceno, tolueno, xileno, n-hexano, n-heptano, ciclohexano y similares. También es posible combinar dos o más de estos medios, como por ejemplo, utilizando un gran exceso de alcohol (III) y destilando el alcohol (IV) al vacío. Otra posibilidad más es utilizar condiciones de extracción en las que se remueve un alcohol altamente polar (por ejemplo, $R_4 = CH_3$) debido a su incompatibilidad con el medio de reacción no polar, por ejemplo, si se usa CCl_4 como disolvente.

Principalmente, es posible llevar la transesterificación hasta una conversión del 100%, si se aplican condiciones de reacción y tiempos de reacción adecuados. Tales condiciones de reacción y tiempos de reacción son, sin embargo, muy laboriosos y costosos y, por lo tanto, no son prácticos para un proceso industrial. Por lo tanto, la reacción de transesterificación generalmente se detiene antes de que se logre la conversión completa, dejando una cantidad residual de material de partida (I) en la mezcla de reacción. Dependiendo de las condiciones de reacción, la cantidad de material de partida residual puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 0,1-25%.

Este material puede posiblemente removerse mediante un procedimiento adecuado, tal como destilación, cristalización o cualquier técnica de purificación cromatográfica. Sin embargo, si el material de partida residual no influye negativamente en las propiedades y el desempeño del producto, este último se puede utilizar sin ninguna purificación. Este es, por ejemplo, el caso de las mezclas fotoiniciadoras líquidas de óxido de bisacilfosfina de la presente invención. Dado que el material de partida (I) es un fotoiniciador de óxido de bisacilfosfina, su presencia no alterará significativamente el desempeño de curado del producto. Si el material de partida (I) es un compuesto sólido con una solubilidad limitada en la mezcla del producto, su concentración debe mantenerse en un intervalo en el que la cristalización no ocurra incluso después de un almacenamiento prolongado a temperaturas variables. Preferiblemente, la concentración del material de partida (I) en la mezcla del producto es <25%, por ejemplo <15% y en particular <12%.

Si se usa un exceso de alcohol (III) para el proceso de transesterificación, y/o si la conversión al producto (II) no está completa, la mezcla del producto crudo contiene alcohol residual (III). Este exceso de alcohol puede removerse de la mezcla de reacción cruda por destilación, posiblemente al vacío. De este modo, se puede obtener una mezcla fotoiniciadora líquida de bisacilfosfina sin alcohol (III). Dependiendo de la volatilidad del alcohol (III), se requiere una destilación extensa, lenta y costosa para la remoción completa del alcohol. Dado que pequeñas cantidades de alcohol residual (III) no alteran significativamente el desempeño de curado de la mezcla líquida de fotoiniciador de óxido de bisacilfosfina, la presencia de pequeñas cantidades de alcohol (III) puede incluso tener un efecto beneficioso sobre las propiedades de manejo de la mezcla líquida de fotoiniciador de óxido de bisacilfosfina reduciendo la viscosidad de la mezcla. Por lo tanto, un proceso técnico rentable se abstiene preferentemente de una remoción completa del alcohol (III). Sin embargo, el contenido de alcohol residual no debe exceder el 25% para evitar una pérdida de eficiencia de curado por efecto de dilución. Preferentemente, la cantidad de alcohol residual (III) es <15%, en particular <10%.

El proceso de transesterificación se puede realizar utilizando un gran exceso de alcohol (III), que en este caso actúa como disolvente para la reacción y promueve una alta conversión. El proceso de transesterificación también se puede realizar utilizando un exceso pequeño o incluso cantidades equimolares de alcohol (III). Bajo estas condiciones, puede ser ventajoso usar un disolvente inerte para lograr una viscosidad inicial útil de la mezcla de reacción. Se prefiere el uso del disolvente que puede actuar como agente separador para el alcohol (IV). Dado que los grandes excesos del alcohol (III) deben removerse después de la reacción, las condiciones de reacción que utilizan una cantidad relativamente pequeña de alcohol (III) son preferibles para un proceso técnico, ya que se reduce así o puede evitarse por completo la costosa etapa de destilación. Se prefieren las condiciones de reacción usando < 5 equivalentes molares de alcohol (III), por ejemplo <2% en moles y en particular <1,5 moles equivalentes de alcohol (III).

Son interesantes las condiciones de reacción que utilizan un pequeño exceso de alcohol (III), que permite el uso de la mezcla líquida de óxido de bisacilfosfina como fotoiniciador sin la necesidad de realizar ningún etapa de destilación para remover el exceso de alcohol.

5 Es posible producir una mezcla líquida de óxido de bisacilfosfina que contiene solo una pequeña cantidad de alcohol (III) en el producto crudo, y luego agregar una cantidad definida de alcohol (III) para lograr un producto con un contenido bien definido de alcohol y la viscosidad correspondiente. Este enfoque permite un mejor control del contenido final de alcohol y la viscosidad que un proceso de destilación.

10 Es posible remover el catalizador de transesterificación después del proceso de transesterificación, por ejemplo, mediante lavado o precipitación con un agente complejante adecuado. Sin embargo, si el catalizador se usa en cantidades muy bajas, la remoción del material puede no ser necesaria y el catalizador residual se deja en el producto de reacción.

15 El objeto de la invención es, por consiguiente, un procedimiento para la preparación de una mezcla fotoiniciadora líquida como se define en la reivindicación 1, haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (I), como se definió anteriormente con un alcohol de fórmula (III)



donde

R₅ es como se definió más arriba,

en presencia de un catalizador y medios para remover el alcohol de fórmula (IV) que se forma durante la reacción



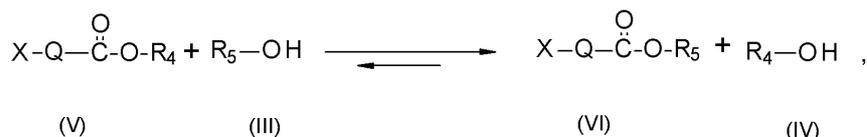
donde

R₄ es metilo o etilo.

25 La síntesis de óxido de bisacilfosfina de estructura (I) se describe en el documento WO06/056541. Principalmente, cualquiera de los compuestos sustituidos con éster disponibles mediante este proceso se puede usar como material de partida de óxido de bisacilfosfina (I) en la reacción de transesterificación. El material de partida debe ser un compuesto puro con una pureza de al menos > 95%, por ejemplo > 97% y en particular > 98% para producir un fotoiniciador líquido de óxido de bisacilfosfina de alta pureza de acuerdo con la invención. El proceso descrito en el documento WO06/056541 es un proceso de múltiples etapas que produce un producto que generalmente tiene una pureza de < 95% y, por lo tanto, requiere una etapa de purificación. La purificación es posible mediante cualquier proceso conocido por los expertos en la técnica, como la destilación, la recristalización o cualquier técnica cromatográfica. Para un proceso técnico, la recristalización es la técnica de purificación más conveniente, eficiente y económica. Por lo tanto, se prefiere un compuesto (I) que pueda purificarse fácilmente para su uso como material de partida para la reacción de transesterificación. Los compuestos (I) que poseen residuos de alquilo superior como R₄ definido para la fórmula I anterior se obtienen generalmente como resinas pegajosas o lacas que no se pueden purificar por cristalización. Los compuestos (I) que poseen residuos de alquilo inferior, como R₄ definido para la fórmula I anterior, se obtienen como sólidos que pueden recristalizarse para su purificación. Por lo tanto, los compuestos (I) que poseen residuos de alquilo R₄ que son más bajos que R₅ de la fórmula II como se definió anteriormente se utilizan como material de partida para la reacción de transesterificación. Se prefieren los ésteres etílicos o metílicos, que debido a su solubilidad relativamente baja se purifican más fácilmente mediante recristalización. Además, ambos derivados están disponibles de acuerdo con el proceso descrito en el documento WO06/056541 utilizando materiales de partida baratos tales como acetato de etilo/acetato de metilo o acetato de metilo.

45 La promoción de un cambio del equilibrio de la reacción de transesterificación hacia el lado del producto requiere que el alcohol (IV) formado durante la reacción se remueva por destilación o utilizando un agente de separación sin la remoción concomitante de cantidades considerables de alcohol (III). Esto se obtiene mejor si los puntos de ebullición del alcohol (II) y el alcohol (IV) difieren lo más posible. Dado que los alcoholes (II) son relativamente de baja volatilidad, se obtienen mejores resultados si el alcohol (IV) es un compuesto volátil de bajo peso molecular, como el etanol o el metanol. Por lo tanto, se prefiere el uso de compuestos (I) con R₄ siendo metilo o etilo como material de partida para la reacción de transesterificación. El más preferido es el metilo.

50 Los fotoiniciadores líquidos de óxido de bisacilfosfinas similares a los reivindicados en esta invención también pueden prepararse primero transesterificando un 1-haloacetato de alquilo (V), por ejemplo 1-cloroacetato de etilo, 1-bromoacetato de etilo, 1-cloroacetato de metilo o 1-bromoacetato de metilo con un alcohol de fórmula (III) para producir el éster de 1-haloacetato (VI). Este éster se hace reaccionar posteriormente con el óxido de bisacilfosfina según el método del documento WO06/056541. Las condiciones de reacción para la reacción de transesterificación son las descritas anteriormente.



en donde Q, R₄ y R₅ son como se definieron anteriormente y X denota un halógeno, en particular Cl o Br.

Debido a la baja volatilidad del éster de 1-haloacetato (V) y el alcohol (IV) de partida, es posible remover fácilmente estos compuestos por destilación, si es necesario. La mezcla de transesterificación cruda o el 1-haloacetato (VI) purificado se usan posteriormente como agente alquilante en el proceso descrito en el documento WO06/056541.

Los alcoholes de fórmula (III) que son útiles para la reacción de transesterificación son alcoholes de alquilo C₃-C₃₀ lineales o ramificados que opcionalmente se interrumpen con oxígeno o se sustituyen con grupos hidroxilo como se definió anteriormente. Los alcoholes son, por ejemplo, alcoholes primarios, secundarios o terciarios, siendo preferidos los alcoholes primarios. Los alcoholes se utilizan como compuestos puros o como fracciones técnicas que contienen diferentes isómeros de las mismas longitudes de cadena y/o diferentes homólogos de longitudes de cadena más cortas y/o más largas. Aunque no son compuestos puros, estas fracciones técnicas generalmente se designan de acuerdo con las longitudes de la cadena que constituyen la mayor parte de la mezcla de alcohol.

Cuando se usa un alcohol puro para la reacción de transesterificación, el compuesto de estructura (II) obtenido por la reacción es un compuesto único puro. Cuando se usa una mezcla de isómeros o más específicamente una fracción técnica de alcoholes para la reacción de transesterificación, los óxidos de bisacilfosfina de la estructura (II) consisten en una mezcla de compuestos isoméricos y/u homólogos que pueden o no reflejar la composición del principio. La mezcla de alcohol en R₅ depende de la reactividad relativa de los diferentes isómeros y/u homólogos presentes en la reacción de transesterificación.

Las mezclas líquidas de compuestos isoméricos tienen usualmente una menor tendencia a cristalizar o solidificarse que un solo isómero del mismo compuesto. Además, las mezclas líquidas de compuestos isoméricos a menudo son más fáciles de verter que un solo isómero del mismo compuesto. Por lo tanto, en vista de la preparación de mezclas fotoiniciadoras líquidas de óxido de bisacilfosfina que tienen una excelente estabilidad en condiciones de almacenamiento variables, tales como temperaturas variables y excelentes propiedades de manejo, tales como la capacidad de vertido, se prefiere utilizar mezclas de alcoholes isoméricos o más específicamente fracciones técnicas de alcoholes isoméricos y/u homólogos.

Se pueden preparar mezclas de alcoholes isoméricos y/u homólogos mezclando dos o más isómeros u homólogos puros en una mezcla líquida homogénea. Si es necesario, se puede aplicar calor para promover la formación de un líquido homólogo, especialmente si uno o más de los compuestos puros son de consistencia sólida o cerosa. Como los alcoholes isoméricos y homólogos son muy compatibles, los componentes pueden mezclarse en cualquier proporción para optimizar las propiedades de la mezcla líquida de fotoiniciador de óxido de bisacilfosfina de acuerdo con la invención.

También se pueden obtener mezclas de alcoholes isoméricos y/u homólogos como mezclas técnicas que generalmente son una fracción de un proceso de destilación industrial. Como ejemplo, una fracción técnica de "isooctanol" (Exxa^{MR} 8, ExxonMobile Chemical) puede contener hasta 30 componentes de alcohol, incluidos los isómeros homólogos de alcohol C₇, C₈, C₉ y C₁₀. La cantidad de alcoholes individuales típicamente está en el intervalo de aproximadamente 0,2-16%, y la suma de los isómeros C₈ representa más del 85% de la mezcla total de alcohol.

Como ejemplo de una fracción técnica de "isononanol", el Nonanol N (BASF SE) contiene más de 17 isómeros C₉, con la cantidad de alcoholes C₉ individuales típicamente en el intervalo de 0,3-21%.

Con el fin de expandir más la composición de la mezcla de alcoholes, es posible además usar una combinación de dos o más fracciones técnicas de alcoholes isoméricos y/u homólogos; por ejemplo, una mezcla de una fracción de "isoheptanol" con una fracción de "isotridecanol". Dado que todas las fracciones isoméricas son líquidas, los componentes se pueden mezclar fácilmente en cualquier proporción para optimizar las propiedades de la mezcla líquida de fotoiniciador de óxido de bisacilfosfina.

Ejemplos de alcoholes alquílicos lineales puros son, por ejemplo, Nacol® 6-98 (1-hexanol), Nacol® 8-98 o Nacol® 8-99 (1-octanol), Nacol® 10-97 o Nacol® 10-99 (1-decanol), Nacol® 12-96 o Nacol® 12-99 (1-dodecanol), Nacol® 14-95 o Nacol® 14-98 (1-tetradecanol), Nacol® 16-95 o Nacol® 16-98 (1-hexadecanol), todos disponibles a través de Sasol Limited. Los ejemplos de alcoholes alquílicos puros ramificados son FINE OXOCOL 140 (isotetradecanol), FINE OXOCOL 160 (alcohol isopalmitílico), FINE OXOCOL 180 (alcohol isoestearílico), o FINE OXOCOL 200 (isoecosanol), todos disponibles a través de Nissan Chemical) o 2-etil hexanol (Dow Chemical Company).

Ejemplos de mezclas de alcoholes lineales son, por ejemplo, Nafol® 810D (C₆-C₁₂), Nafol® 10D (C₈-C₁₂), Nafol® 1012 (C₈-C₁₆), Nafol® 1214 (C₁₀-C₁₆), Nafol® 1214Z (C₈-C₁₈), Nafol® 1218 (C₁₀-C₂₀), Nafol® 1618 (C₁₂-C₂₂), Nafol® 1620 (C₁₂-C₂₄), Nafol® 20+ (C₁₆-C₂₆) o Nafol® 22+ (C₁₈-C₂₈), todos disponibles a través de Sasol Limited.

Ejemplos de fracciones disponibles industrialmente de alcoholes de alquilo primarios ramificados son Exxal^{MR} 7 (isoheptanol), Exxal^{MR} 8 (isooctanol), Exxal^{MR} 9 (isononanol), Exxal^{MR} 10 (isodecanol), Exxal^{MR} 11 (isoundecanol), Exxal^{MR} 12 (isododecanol), o Exxal^{MR} 13 (isotridecanol), todos disponibles a través de ExxonMobile Chemical, con "isoheptanol", "isooctanol", "isononanol", "isodecanol", "isoundecanol", "isododecanol" e "isotridecanol", que significa mezclas de varios alcoholes isoméricos y homólogos siendo la longitud de la cadena de alquilo indicada la fracción principal. Otros ejemplos son Nonanol N (BASF SE), una mezcla de alcoholes noílicos isoméricos, Oxocol 900 (Kyowa Hakko Chemical Co Inc, Ltd), mezcla de alcohol isononílico.

Ejemplos de "alcohol alquílico industrialmente interrumpido por oxígeno" son, por ejemplo, Dowanol DE, Dowanol TE, Dowanol TMAT, Dowanol DM, todos disponibles a través de Dow Chemicals. Tetraetilenglicol monoetil éter o tetraetilenglicol monometil éter son ejemplos de alcohol alquílico interrumpido por oxígeno disponibles como productos químicos finos.

De acuerdo con la invención, la mezcla fotoiniciadora líquida se puede usar como fotoiniciador para la fotopolimerización de compuestos etilénicamente insaturados o de mezclas que comprenden tales compuestos.

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

(A) al menos un compuesto fotopolimerizable etilénicamente insaturado monomérico u oligomérico y

(B) al menos una mezcla de fotoiniciador líquido como se definió anteriormente.

La composición puede comprender adicionalmente a los componentes (A) y (B) al menos un fotoiniciador (C) adicional y/u otros aditivos habituales (D).

Los compuestos insaturados (A), por ejemplo, contienen uno o más dobles enlaces olefínicos. Son de bajo peso molecular (monoméricos) o de mayor peso molecular (oligoméricos).

Ejemplos de monómeros que contienen un doble enlace son ácido (met)acrílico y sus sales, ésteres de ácido (met)acrílico, por ejemplo, ésteres de alquilo, tales como metilo, etilo, 2-cloroetilo, N-dimetilaminoetilo, n-butilo, isobutilo, pentilo, hexilo, ciclohexilo, 2-etilhexilo, octilo, [2-exobornil] éster de isobornilo, fenilo, bencilo y éster o, m y p-hidroxifenilo, ésteres de hidroxialquilo, por ejemplo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo, 3,4-dihidroxibutilo o [1,2,3-propanetriol] éster de glicerol, ésteres epoxialquílicos, por ejemplo, glicidilo, 2,3-epoxibutilo, 3,4-epoxibutilo, 2,3-epoxiciclohexilo, 10,11-epoxidecilo éster, (met)acrilamidas, (met)acrilamidas N-sustituidas, por ejemplo, N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-etilacrilamida, N-etilmetacrilamida, N-hexilacrilamida, N-hexilmetacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-ciclohexilmetacrilamida, N-hidroxietilacrilamina, 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 del ácido metilensuccínico], estirenos tales como metilostireno, clorometilostireno y o, m y p-hidroxiestireno, divinilbenceno, éteres vinílicos 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 el 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.

Otros ejemplos de ésteres adecuados son:

ésteres de diacrilato tales como diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDA), diacrilato de etilenglicol, diacrilato de propilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de neopentilenglicol, diacrilato de hexametilenglicol y diacrilato de bisfenol A, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetiloletano, trimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetiloletano, dimetacrilato de tetrametilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de dipentaeritritol, triacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de dipentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol, hexaacrilato de dipentaeritritol, octaacrilato de tripentaeritritol, dimetacrilato de pentaeritritol, trimetacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de dipentaeritritol, tetrametacrilato de dipentaeritritol, octametacrilato de tripentaeritritol, diitaconato de pentaeritritol, trisitaconato de dipentaeritritol, pentaitaconato de dipentaeritritol, hexaitaconato de dipentaeritritol, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butanediol, dimetacrilato de 1,3-butanediol, diitaconato de 1,4-butanediol, triacrilato de sorbitol, tetraacrilato de sorbitol, triacrilato modificado con pentaeritritol, tetrametacrilato de sorbitol, pentaacrilato de sorbitol, hexaacrilato de sorbitol, acrilatos de oligoéster y metacrilatos, di y triacrilato de glicerol, diacrilato de 1,4-ciclohexano, bisacrilatos y bismetacrilatos de polietilenglicol que tienen pesos moleculares de 200 a 1.500, o mezclas de los mismos. Con frecuencia también se utilizan ésteres de ácido acrílico de alcoholes alcoxilados, por ejemplo, triacrilato de glicerol etoxilado, triacrilato de glicerol propoxilado, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, triacrilato de trimetilolpropano propoxilado, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, triacrilato

de pentaeritritol propoxilato, tetraacrilato de pentaeritritol propoxilato, diacrilato de neopentilglicol etoxilato, diacrilato de neopentilglicol propoxilato.

5 Ejemplos de compuestos insaturados de alto peso molecular (oligómeros, prepolímeros) son ésteres de ácidos carboxílicos mono o polifuncionales etilénicamente insaturados y polioles o poliepóxidos, y polímeros que tienen grupos etilénicamente insaturados en la cadena o en grupos laterales tales como, por ejemplo, poliésteres insaturados, poliamidas y poliuretanos y copolímeros de los mismos, resinas 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 dichos polímeros.

10 Ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados mono o polifuncionales adecuados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido cinámico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácidos grasos insaturados tales como ácido linolénico o ácido oleico. Se prefieren ácido acrílico y metacrílico.

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

20 Como polioles, son adecuados polioles aromáticos y especialmente alifáticos y cicloalifáticos. Ejemplos de polioles aromáticos son hidroquinona, 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-di(4-hidroxifenil)propano, y también novolacas y resoles. Ejemplos de poliepóxidos son los basados en los polioles mencionados, especialmente los polioles aromáticos y la epiclohidrina. También son adecuados como polioles polímeros y copolímeros que contienen grupos hidroxilo en la cadena polimérica o en grupos laterales tales como, por ejemplo, alcohol polivinílico y copolímeros de los mismos o ésteres hidroxialquílicos del ácido polimetacrílico o copolímeros de los mismos. Otros polioles adecuados son oligoésteres que tienen grupos terminales hidroxilo.

25 Ejemplos de polioles alifáticos y cicloalifáticos son alquilandioles que tienen preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono, tales como etilenglicol, 1,2 o 1,3-propanodiol, 1,2, 1,3 o 1,4-butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, octanodiol, dodecanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicoles con pesos moleculares preferiblemente de 200 a 1.500, 1,3-ciclopentanodiol, 1,2, 1,3 o 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-dihidroximetil-ciclohexano, glicerol, tris(β-hidroxiethyl)amina, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y sorbitol.

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

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

35 Se prefieren los ésteres epoxídicos metacrilados, los poliésteres metacrilados, los poliésteres que portan grupos vinilo, los poliuretanos metacrilados, los poliéteres y los polioles metacrilados.

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

En la formulación también se pueden usar algunos aglutinantes de acrilato especialmente diseñados para aplicaciones de bajo contenido de extraíbles y de olores. Dichas resinas están disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo el nombre comercial de resinas Ebecryl LEO.

45 Además, las composiciones curables catiónicamente por UV se pueden usar como parte del componente (A) para el curado híbrido por UV catiónico/radical. Tales sistemas típicamente comprenden epóxidos alifáticos y/o aromáticos, al menos un poliol o polivinil poliol u oxetano y también al menos un fotoiniciador que genera cationes. Dichos epóxidos, polioles y polivinil polioles son conocidos en la técnica y están disponibles comercialmente. Los fotoiniciadores utilizados habitualmente son sales de yodonio y sulfonio, como se describe, por ejemplo, en el documento US6306555.

50 Además, pueden añadirse compuestos insaturados etilénicamente a dichas composiciones curables catiónicamente por UV. También es posible agregar disolventes o agua a las composiciones utilizadas en el proceso de acuerdo con la invención. Los disolventes adecuados son disolventes que son conocidos por los expertos en la técnica y que son convencionales, especialmente en la tecnología de recubrimiento de superficies. Los ejemplos son diversos disolventes orgánicos tales como, por ejemplo, cetonas, por ejemplo, metil etil cetona, ciclohexanona; hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, tolueno, xileno o tetrametilbenceno; éteres de glicol, por ejemplo, éter monoetilico de dietilenglicol, éter dietílico de dipropilenglicol; ésteres, por ejemplo acetato de etilo; hidrocarburos alifáticos, por ejemplo, hexano, octano, decano; o disolventes derivados del petróleo, por ejemplo, éter de petróleo.

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

Dichos prepolímeros acuosos curables por radiación pueden ser emulsiones de prepolímeros acuosos. Algunos ejemplos son productos como Laromer PE 22WN o Laromer PE 55 WN.

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

- 15 Los prepolímeros formadores de película curables por radiación, que se dispersan o en muchos casos se disuelven en agua, son prepolímeros etilénicamente insaturados monofuncionales o polifuncionales capaces de iniciarse por radicales libres y conocidos para las dispersiones de prepolímeros acuosos; 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 de los prepolímeros que se pretende utilizar que tienen pesos moleculares más altos también entran en consideración.

- 20 Se utilizan, por ejemplo, poliésteres que contienen dobles enlaces C-C polimerizables y que tienen un número de ácido de como máximo 10, poliéteres que contienen dobles enlaces C-C polimerizables, productos de reacción que contienen grupos 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 se pueden usar mezclas de esos prepolímeros. También son adecuados, por ejemplo, los prepolímeros polimerizables descritos en el documento EP033896, que son aductos tioéter de prepolímeros polimerizables que tienen un peso molecular promedio de al menos 600, un contenido de grupos carboxilo de 0,2 a 25 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 particulares de éster alquílico del ácido (met)acrílico se describen en el documento EP041125; los prepolímeros adecuados dispersables en agua, curables por radiación obtenidos a partir de acrilatos de uretano se encuentran, por ejemplo, en el documento DE2936039.

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

- El componente (A) también puede comprender aglutinantes, lo que es especialmente ventajoso cuando los compuestos fotopolimerizables son sustancias líquidas o viscosas. La cantidad de aglutinante puede ser, por ejemplo, de 5 a 95% en peso, preferiblemente de 10 a 90% en peso y especialmente de 40 a 90% en peso, con base en el material sólido total. El aglutinante se selecciona de acuerdo con el campo de uso y las propiedades requeridas para 35 el mismo, como, por ejemplo, la capacidad de desarrollo en sistemas de disolventes acuosos y orgánicos, la adhesión a sustratos y la sensibilidad al oxígeno.

- Los aglutinantes adecuados son, por ejemplo, polímeros que tienen pesos moleculares de aproximadamente 5.000 - 2.000.000, preferiblemente 10.000 - 1.000.000. Los ejemplos son: homopolímeros y copolímeros de acrilatos y metacrilatos, por ejemplo, copolímeros de metacrilato de metilo/acrilato de etilo/ácido metacrílico, poli(ésteres alquílicos del ácido metacrílico), poli(ésteres alquílicos del ácido acrílico); ésteres y éteres de celulosa, por ejemplo, acetato de celulosa, butirato de acetato de celulosa, metilcelulosa, etilcelulosa; polivinil butiral, polivinil formal, caucho ciclado, poliéteres, por ejemplo, óxido de polietileno, óxido de polipropileno, politetrahidrofurano; poliestireno, policarbonato, poliuretano, poliolefinas cloradas, cloruro de polivinilo, copolímeros de cloruro de vinilo/cloruro de 40 vinilideno, copolímeros de cloruro de vinilideno con acrilonitrilo, metacrilato de metilo y acetato de vinilo, acetato de polivinilo, copoli(etileno/acetato de vinilo), polímeros, por ejemplo, policaprolactama y poli(hexametilen adipamida), poliésteres, por ejemplo, poli(tereftalato de etilenglicol) y poli(succinato de hexametilenglicol).

- Los compuestos insaturados también se pueden usar mezclados 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 curables química 50 o térmicamente, por ejemplo, poliisocianatos, poliepóxidos o resinas de melamina. Debe entenderse que las resinas de melamina incluyen no solo los productos de condensación de la melamina (= 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina) sino también los de los derivados de la melamina. En general, el aglutinante es un aglutinante formador de película basado en una resina termoplástica o termocurable, principalmente una resina termocurable. Ejemplos de los mismos son resinas alquídicas, acrílicas, de poliéster, fenol, melamina, epoxi y poliuretano y mezclas de las mismas. El uso 55 concomitante de resinas curables térmicamente es importante para el uso en los denominados sistemas híbridos, que son fotopolimerizados y también entrecruzados térmicamente.

El componente (A) también puede comprender aglutinantes formadores de película basados en una resina termoplástica o termocurable, principalmente una resina termocurable. Ejemplos de los mismos son resinas alquídicas,

acrílicas, de poliéster, fenol, melamina, epoxi y poliuretano y mezclas de las mismas. Sus ejemplos se describen, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª ed., Vol. A18, páginas 368-426, VCH, Weinheim 1991.

El aglutinante puede ser un aglutinante que se cura completamente a temperaturas frías o calientes, por lo que la adición de un catalizador de curado puede ser ventajosa. Los catalizadores adecuados que aceleran el curado total del aglutinante se describen, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A18, página 469, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991.

Los documentos WO99/03930; WO2000/010974 y WO2000/020517 describen aglutinantes modificados con maleimida. Los aglutinantes modificados con maleimida de ese tipo también pueden estar presentes en la composición fotocurable de la presente invención.

10 Ejemplos de ligantes son:

1. recubrimientos superficiales a base de resinas alquídicas, acrilato, poliéster, epoxi o melamina entrecruzadas 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, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos.

15 3. composiciones de recubrimiento superficial de poliuretano de dos componentes basadas en resinas de acrilato, poliéster o poliéter que contienen grupos tiol e isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;

4. composiciones de recubrimiento superficial de poliuretano de un solo componente a base de isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos bloqueados, que se desbloquean durante la cocción; opcionalmente, la adición de resinas de melamina también es posible;

20 5. composiciones de recubrimiento superficial de poliuretano de un solo componente a base de 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 a base de acrilatos de uretano alifáticos o aromáticos o acrilatos de poliuretano que tienen grupos amino libres en la estructura de uretano, y resinas de melamina o resinas de poliéter, opcionalmente con la adición de un catalizador de curado;

25 7. composiciones de recubrimiento superficial de dos componentes a base de (poli)cetiminas e isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;

8. composiciones de recubrimiento superficial de dos componentes a base de (poli)cetiminas y una resina de acrilato insaturada o una resina de poliactetoacetato o un éster metílico de metacrilamidoglicolato;

30 9. composiciones de recubrimiento superficial de dos componentes basadas en poliacrilatos y poliepóxidos que contienen grupos carboxilo o amino;

10. composiciones de recubrimiento superficial de dos componentes basadas en resinas de acrilato que contienen un grupo anhídrido y un componente polihidroxi o poliamino;

11. composiciones de recubrimiento superficial de dos componentes a base de anhídridos que contienen acrilato y poliepóxidos;

35 12. composiciones de recubrimiento superficial de dos componentes a base de (poli)oxazolinas y resinas de acrilato que contienen grupos anhídrido o resinas de acrilato insaturadas o isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;

13. composiciones de recubrimiento superficial de dos componentes a base de (poli)acrilatos y (poli)malonatos insaturados;

40 14. composiciones termoplásticas de recubrimiento superficial de poliacrilato a base de resinas de acrilato termoplásticas o resinas de acrilato extrínsecamente entrecruzadas, en combinación con resinas de melamina eterificadas;

15. sistemas de recubrimiento de superficies, especialmente capas transparentes, a base de isocianatos bloqueados con malonato con resinas de melamina (por ejemplo, hexametoximetil melamina) como agentes de entrecruzamiento (catalizados con ácido);

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

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

50

Tanto los sistemas de 1 componente (1C) como los de 2 componentes (2C) se pueden usar como aglutinante. Ejemplos de tales sistemas se describen en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A18, Paints and Coatings, páginas 404-407, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1991).

5 La composición se puede optimizar modificando específicamente la formulación, por ejemplo, variando la relación aglutinante/entrecruzador. El experto en la técnica de tecnología de recubrimiento o de tintas estará familiarizado con tales medidas.

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

10 Además del fotoiniciador, las mezclas fotopolimerizables pueden comprender varios aditivos (D). Ejemplos de los mismos son inhibidores térmicos, que están destinados a prevenir la polimerización prematura, por ejemplo, 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidin-1-oxil (4-hidroxi-TEMPO) y sus derivados, por ejemplo, decanodioato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxil-4-ilo) o radicales polialquil-piperidin-N-oxilo, 3-aryl-benzofuran-2-ona y sus derivados, por ejemplo, 5,7-di-terc-butil-3-fenil-3H-benzofuran-2-ona (como se describe, por ejemplo, en el documento WO01/42313), hidroquinona, derivados de hidroquinona, p-metoxifenol, β-naftol o fenoles con impedimento estérico, por ejemplo, 2,6-di(terc-butil)-p-cresol. Para aumentar la estabilidad del almacenamiento en la oscuridad es posible usar, por ejemplo, compuestos de cobre, tales como naftenato, estearato u octoato de cobre, compuestos de fósforo, por ejemplo, trifenilfosfina, tributilfosfina, trietilo fosfito, trifenil fosfito o fosfito de tribencil fosfito, compuestos de amonio cuaternario, por ejemplo, cloruro de tetrametilamonio o cloruro de trimetilbencilamonio, o derivados de hidroxilamina, por ejemplo, N-dietilhidroxilamina. Con el fin de excluir el oxígeno atmosférico durante la polimerización, es posible 20 agregar parafina o sustancias similares a la cera que, al ser insolubles en el polímero, migran a la superficie al comienzo de la polimerización y forman una capa superficial transparente que impide que entre aire. Igualmente es posible la aplicación de una capa impermeable al oxígeno.

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

Los ejemplos de tales absorbentes de UV y estabilizadores de luz se describen en el documento WO04/074328, página 12, línea 9 hasta la página 14, línea 23. Además, se pueden usar los aditivos que son habituales en la técnica, tales como, por ejemplo, antiestáticos, mejoradores de flujo y promotores de adhesión.

30 De acuerdo con la invención, si la formulación comprende aglutinante, se pueden agregar adicionalmente catalizadores de secado o curado a la formulación como aditivos adicionales (D). Los posibles catalizadores de secado, o catalizadores de curado térmico, son, por ejemplo, compuestos de metales orgánicos, aminas y/o fosfinas. Compuestos metálicos orgánicos son, por ejemplo, carboxilatos metálicos, especialmente los de los metales Pb, Mn, Hf, Co, Zn, Zr o Cu, o quelatos metálicos, especialmente los de los metales Hf, Al, Ti o Zr, o compuestos organometálicos, como por ejemplo, compuestos de organoestaño. Ejemplos de carboxilatos metálicos son los estearatos de Pb, Mn o Zn, los octoatos de Co, Zn o Cu, los naftenatos de Mn y Co o los linoleatos o ésteres de aceite de madera correspondientes (aceite de madera, que contiene ácidos de colofonia, ácidos oleico y linoleico). Ejemplos de quelatos metálicos son los quelatos de aluminio, titanio o circonio de acetil acetona, acetato de etilacetilo, salicilaldehído, salicilaldoxima, o-hidroxiacetofenona o acetato de etil-trifluoroacetilo y los alcóxidos de esos metales. 40 Ejemplos de compuestos de organoestaño son óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño y dioctoato de dibutilestaño. Los ejemplos de aminas son especialmente aminas terciarias tales como, por ejemplo, tributilamina, trietanolamina, N-metildietanolamina, N-dimetiletanolamina, N-etilmorfolina, N-metilmorfolina y diazabicyclooctano (trietilendiamina) y sus sales. Otros ejemplos son sales de amonio cuaternario, tales como, por ejemplo, cloruro de trimetilbencilamonio. También es posible usar fosfinas tales como, por ejemplo, trifenilfosfina, como catalizadores de curado. Los catalizadores adecuados también se describen, por ejemplo, en J. Bielemann, Lackadditive, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1998, páginas 244-247. Los ejemplos son ácidos carboxílicos tales como, por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico, ácido dodecylbencenosulfónico, ácido dinonilnaftalenosulfónico y ácido dinonilnaftalenodisulfónico. También se pueden usar, por ejemplo, ácidos sulfónicos latentes o bloqueados, siendo posible que el bloqueo del ácido sea iónico o no iónico.

50 Dichos catalizadores se utilizan en concentraciones habituales en la técnica y conocidas por los expertos.

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

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

5 La fotopolimerización también se puede acelerar mediante la adición, como aditivos (D) adicionales, de fotosensibilizadores, que modifican o amplían la sensibilidad espectral. Estos incluyen compuestos carbonílicos especialmente aromáticos como, por ejemplo, derivados de benzofenona, derivados de tioxantona, incluyendo especialmente isopropil tioxantona, derivados de antraquinona y derivados de 3-acilcoumarina, terfenilos, estirilcetonas y 3-(aroilmetileno)-tiazolinas, camforquinona y también eosina, colorantes de rodamina y eritrosina.

10 Las aminas mencionadas anteriormente, por ejemplo, también pueden considerarse fotosensibilizadoras. Ejemplos de compuestos sensibilizadores adecuados (D) se describen en el documento WO06/008251, página 36, línea 30 hasta la página 38, línea 8.

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

Otros aditivos (D) habituales son, según el uso previsto, agentes blanqueadores fluorescentes, rellenos, por ejemplo, rellenos de tipo caolín, talco, barita, yeso, tiza o silicato, agentes humectantes o mejoradores de flujo.

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

25 Las formulaciones también pueden comprender colorantes y/o pigmentos blancos o coloreados [como aditivo (D) adicional]. Dependiendo del uso previsto, se pueden usar pigmentos orgánicos e inorgánicos. Tales aditivos serán conocidos por los expertos en la técnica; algunos ejemplos son los pigmentos de dióxido de titanio, por ejemplo, del tipo rutilo o anatasa, negro de carbono, óxido de zinc, por ejemplo, blanco de zinc, óxidos de hierro, por ejemplo, amarillo de óxido de hierro, rojo de óxido de hierro, amarillo de cromo, verde de cromo, amarillo de níquel titanio, azul ultramarino, azul de cobalto, vanadato de bismuto, amarillo de cadmio o rojo de cadmio. Ejemplos de pigmentos orgánicos son los pigmentos mono o bis-azo, y también los complejos metálicos de los mismos, pigmentos de ftalocianina, pigmentos policíclicos, por ejemplo, pigmentos de perileno, antraquinona, tioíndigo, quinacridona o trifenilmetano, y también diceto-pirrolo-pirrol, isoindolinona, por ejemplo, tetracloroisoindolinona, isoindolina, dioxazina, benzimidazolona y pigmentos de quinoftalona.

30

Los pigmentos se pueden usar en las formulaciones individualmente o en mezcla.

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

35 Las formulaciones también pueden comprender, por ejemplo, tintes orgánicos de una variedad muy amplia de clases. Los ejemplos son colorantes azoicos, colorantes de metino, colorantes de antraquinona o colorantes de complejos metálicos. Las concentraciones habituales son, por ejemplo, de 0,1 a 20%, especialmente de 1 a 5%, en función de la masa total.

La selección de los aditivos se basa en el campo particular de uso de la composición fotopolimerizable y las propiedades deseadas en ese campo.

40 El objeto de la invención también es una composición fotopolimerizable como se describió anteriormente como un aditivo (D) adicional que comprende un pigmento o tinte o una mezcla de pigmentos o colorantes. Los aditivos (D) descritos aquí anteriormente son habituales en la técnica y, en consecuencia, se usan en cantidades habituales en la técnica.

45 Por supuesto, es posible usar mezclas del compuesto de la invención con uno o más fotoiniciadores (C) conocidos, por ejemplo mezclas con alcanfor quinona; benzofenona, derivados de benzofenona, como 2,4,6-trimetilbenzofenona, 2-metilbenzofenona, 3-metilbenzofenona, 4-metilbenzofenona, 2-metoxicarbonilbenzofenona, 4,4'-bis(clorometil)benzofenona, 4-clorobenzofenona, 4-fenilbenzofenona, 3,3'-dimetil-4-metoxi-benzofenona, [4-(4-metilfenil)fenil]-fenilmetanona, metil-2-benzoilbenzoato, 3-metil-4'-fenilbenzofenona, 2,4,6-trimetil-4'-fenilbenzofenona, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona; compuestos cetales, como por ejemplo bencildimetilcetal; acetofenona, derivados de acetofenona, por ejemplo, α -hidroxi-cicloalquilfenilcetonas o α -hidroxialquilfenilcetonas, como por ejemplo 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propanona, 1-hidroxi-ciclohexilfenil-cetona, 1-(4-dodecilbenzoil)-1-hidroxi-1-metil-etano, 1-(4-isopropilbenzoil)-1-hidroxi-1-metiletano, 1-[4-(2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona)-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-metilpropionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona; α -hidroxicetonas oligoméricas; 55 dialcoxiacetofenonas, α -hidroxi o α -amino-acetofenonas, por ejemplo, (4-metiltiobenzoil)-1-metil-1-morfolinoetano, (4-morfolinobenzoil)-1-bencil-1-dimetilamino propano, (4-morfolinobenzoil)-1-(4-metilbencil)-1-dimetilaminopropano, (4-

(2-hidroxietil)aminobenzoil)-1-bencil-1-dimetil aminopropano), (3,4-dimetoxibenzoil)-1-bencil-1-dimetilaminopropano; 4-aróil-1,3-dioxolanos, alquil éteres benzoína y bencilcetales, por ejemplo, dimetil bencilcetal, ésteres fenilgloxálicos y derivados de los mismos, por ejemplo, α -oxo-bencenoacetato de metilo, éster 2-(2-hidroxietoxi)-etílico del ácido oxo-fenil-acético, ésteres diméricos de fenilgloxal, por ejemplo, éster 1-metil-2-[2-(2-oxo-2-fenil-acetoxi)-propoxi]-etílico del ácido oxo-fenil-acético; ésteres de oxima, por ejemplo 1,2-octanediona 1-[4-(feniltio)fenil]-2-(O-benzoiloxima), etanona 1-[9-etil-6-(2-metilbenzoil)-9H-carbazol-3-il]-1-(O-acetiloxima), 9H-tioxanteno-2-carboxaldehído 9-oxo-2-(O-acetiloxima), o por ejemplo una combinación de ésteres de oxima con α -amino-cetonas, por ejemplo una combinación de (4-morfolinobenzoil)-1-bencil-1-dimetilaminopropano con [4-(2-metilfenilcarboxi)fenil]-bis[4-(O-acetiloximina)fenil]amina; perésteres, por ejemplo, los perésteres tetracarboxílicos de benzofenona como se describe, por ejemplo, en el documento EP126541, óxidos de monoacilfosfina, 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-trimetilpentil)fosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-2,4-dipentoxifenilfosfina, óxidos de trisacilfosfina, halometiltriazinas, por ejemplo, 2-[2-(4-metoxi-fenil)-vinil]-4,6-bis-triclorometil-[1,3,5]triazina, 2-(4-metoxi-fenil)-4,6-bis-triclorometilo-[1,3,5]triazina, 2-(3,4-dimetoxifenil)-4,6-bis-triclorometil-[1,3,5]triazina, 2-metil-4,6-bis-triclorometil-[1,3,5] triazina, sistemas de hexaarilbisimidazol/coiniciador, por ejemplo, orto-clorohexafenil-bis-imidazol combinado con 2-mercaptobenzotiazol, compuestos de ferrocenio o titanocenos, por ejemplo, bis(ciclopentadienil)-bis(2,6-difluoro-3-pirril-fenil)titanio. Además, los compuestos de borato se pueden utilizar como iniciadores.

Muchos de dichos fotoiniciadores (C) adicionales están disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo los nombres comerciales Darocur® e Irgacure® de BASF SE o Esacure® de Lamberti.

Los compuestos de la invención se usan, por ejemplo, en combinación con otros fotoiniciadores (C) que proporcionan características de aplicación complementarias, mejorando así el desempeño general del sistema iniciador. Para muchas aplicaciones, la adición de un fotoiniciador (C) produce buenos resultados. Para otros usos, la adición de dos o incluso más fotoiniciadores (C) adicionales puede ser recomendable para lograr resultados óptimos.

Si se utilizan mezclas de los compuestos de la invención con otros fotoiniciadores (C), los compuestos se pueden agregar individualmente a la formulación. Alternativamente, es posible mezclar los compuestos de la invención con uno o más fotoiniciadores (C) antes de agregar los compuestos a la formulación. Dos o más de los fotoiniciadores (C) que se mezclan con los compuestos de la invención se pueden usar a su vez como una mezcla correspondiente. Varias de estas mezclas están disponibles comercialmente (por ejemplo, Irgacure®500 o Irgacure®2022). La mezcla de los compuestos de la invención con otros fotoiniciadores (C) antes de la adición a la formulación puede ser ventajosa para mejorar las propiedades de manejo y la facilidad de incorporación en comparación con el uso de los compuestos individuales. Dado que los compuestos de la invención son líquidos, el alcance de las posibles mezclas es grande, especialmente cuando uno o más fotoiniciadores (C) también son líquidos.

Por consiguiente, el objeto de la invención es una mezcla fotoiniciadora líquida como la descrita anteriormente que comprende adicionalmente al menos un fotoiniciador (C) adicional.

Son especialmente preferidas las mezclas en las que uno o más de los otros fotoiniciadores (C) también son líquidos.

Si la mezcla consiste en un fotoiniciador líquido como se describió anteriormente y otro fotoiniciador (C) líquido o sólido, los dos componentes se pueden mezclar en una proporción de 99,9-0,1% del fotoiniciador líquido y 0,1-99,9% del fotoiniciador (C).

Si la mezcla consiste en un fotoiniciador líquido como se describió anteriormente y dos o más fotoiniciadores (C) líquidos o sólidos, los tres o más componentes se pueden usar en cualquier proporción. Se prefieren las relaciones que proporcionan una mezcla líquida a temperatura ambiente.

El objeto de la invención también es una composición fotopolimerizable tal como se describió anteriormente, en la que el fotoiniciador (C) adicional se selecciona del grupo que consiste en alfa-hidroxi cetonas, benzofenona, compuestos de benzofenona sustituidos, bencildimetilcetal, compuestos de fenilgloxilato y compuestos de alfa-aminocetona.

Por ejemplo, el fotoiniciador (C) adicional se selecciona del grupo que consiste en benzofenona, 2,4,6-trimetil benzofenona, 2-metilbenzofenona, 3-metilbenzofenona, 4-metilbenzofenona, 2-metoxicarbonilbenzofenona 4,4'-bis (clorometil)benzofenona, 4-clorobenzofenona, 4-fenilbenzofenona, 3,3'-dimetil-4-metoxi-benzofenona, [4-(4-metilfeniltio) fenil]-fenilmetanona, metil-2-benzoilbenzoato, 3-metil-4'-fenilbenzofenona, 2,4,6-trimetil-4'-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-dodecilbenzoil)-1-hidroxi-1-metil-etano, 1-(4-isopropilbenzoil)-1-hidroxi-1-metil-etano, 1-[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona; 2-hidroxi-1-[4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoil]-fenil]-2-metil-propan-1-ona; 2-hidroxi-1-[4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoil]-fenil]-2-metil-propan-1-ona, (4-metilbenzoil)-1-metil-1-morfolinoetano, (4-morfolinobenzoil)-1-bencil-1-dimetilaminopropano, (4-morfolinobenzoil)-1-(4-metilbencil)-1-dimetilaminopropano, (4-(2-hidroxietil)aminobenzoil)-1-bencil-1-dimetilaminopropano), (3,4-dimetoxi benzoil)-1-bencil-1-dimetilaminopropano, α -oxo bencenoacetato de metilo, éster 2-(2-hidroxietoxi)-etilo del ácido oxo-fenil-acético y éster 1-metil-2-[2-(2-oxo-2-fenil-acetoxi)-propoxi]-etilo del ácido oxo-fenil-acético, Esacure®KIP150, Esacure®160.

Se seleccionan ejemplos interesantes de fotoiniciadores (C) adicionales del 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, α -oxo bencenoacetato de metilo, éster 2-(2-hidroxi-etoxi)-etilo del ácido oxo-fenil-acético y éster 1-metil-2-[2-(2-oxo-2-fenil-acetoxi)-propoxi]-etilo del ácido oxo-fenil-acético.

5 En particular los fotoiniciadores (C) adicionales preferidos se seleccionan del grupo que consiste en 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propanona, 2-hidroxi-2-metil-1-(3-[hidroximetil]-fenil)-1-propanona, 1,1'-[oxibis(metilen-3,1-fenil)]bis[2-hidroxi-2-metil-1-propanona, 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona, 2-hidroxi-1-[4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil]-2-metil-propan-1-ona, poli{2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)fenil]propanona} (Esacure® KIP 150), 2-hidroxi-1-[4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propanoil)fenoxi]-fenil]-2-metil-propan-1-ona (Esacure® 160), 1-[4-(4-benzoilfenilsulfanil)fenil]-2-metil-2-[(4-metilfenil)sulfonil]propan-1-ona (Esacure® 1001), fenilgloxalato de metilo (Darocur® MBF), éster 2-[2-oxo-2-fenilacetoxi)-etoxi]-etilo del ácido oxifenilacético (Irgacure® 754), óxido de 2,4,6-trimetilbenzoiletoxifenilfosfina (Lucirin® TPO-L), óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenil fosfina, Irgacure®819, óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina (Lucirin® TPO), 4-(4-metilfeniltio)benzofenona, diéster de carboximetoxi-benzofenona y poli(tetrametilenglicol 250), isopropiltioxantona, 1-cloro4-propoxi-tioxantona, 2,4-dietil-9H-tioxanten-9-ona, diéster de 2-carboximetoxitioxantona y poli(tetrametilenglicol 250), 2-metil-1-(4-metilsulfanilfenil)-2-morfolino-propan-1-ona (Irgacure® 907), 2-bencil-2-(dimetilamino)-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona (Irgacure® 369), 2-(4-metilbencil)-2-(dimetilamino)-1-(4-morfolinofenil) butan-1-ona (Irgacure® 379), y polietilenglicol-di(β -4[2-dimetilamino-2-bencil]butaonilfenil)piperazina)propiionato.

La composición fotopolimerizable como se describió anteriormente, por ejemplo, comprende de 0,05 a 15% en peso, preferiblemente de 0,1 a 5% en peso, del fotoiniciador (B) o los fotoiniciadores (B) + (C), con base en la composición.

Las composiciones de acuerdo con la invención se pueden usar para diversos fines, por ejemplo en recubrimientos de sobreimpresión, como tinta de impresión, por ejemplo, tinta para serigrafía, tinta para impresión offset o flexográfica, tinta para chorro de tinta, tinta para impresión en hojas, tinta para electrofotografía, tinta para intaglio, como capas transparentes, recubrimientos blancos o capas pigmentadas de color, por ejemplo, para madera o metal, como recubrimientos en polvo, como pinturas, entre otras cosas para papel, madera, metal o plástico, como pinturas curables a la luz del día para marcar estructuras y carreteras, pinturas para edificios, construcciones, vehículos, aviones, etc., para procesos de reproducción fotográfica, para materiales de registro holográfico, para procesos de grabación de imágenes o en la producción de planchas de impresión que pueden desarrollarse con solventes orgánicos o con medios alcalinos acuosos, para la producción de máscaras para serigrafía, como compuestos de relleno dental, como adhesivos, como adhesivos sensibles a la presión, como resinas de laminación, como resistencias de grabado o resistencias permanentes, tanto películas líquidas como secas, como dieléctricos fotoestructurables y como máscaras de soldadura para circuitos electrónicos, como resistencias en la producción de filtros de color para cualquier tipo de pantalla de visualización o en la creación de estructuras durante la fabricación de pantallas de plasma y pantallas electroluminiscentes, en la producción de interruptores ópticos, rejillas ópticas (rejillas de interferencia), en la fabricación de artículos tridimensionales mediante curado en la masa (curado por UV en moldes transparentes) o según el proceso de estereolitografía, como se describe, por ejemplo, en el documento US4575330, en la fabricación de materiales compuestos (por ejemplo, poliésteres de estireno que pueden incluir fibras de vidrio y/u otras fibras y otros adyuvantes) de recubrimientos de gel y composiciones de capa gruesa, 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 aparatos médicos, ayudas o implantes. Las composiciones también se pueden usar para la preparación de geles que tienen propiedades termotrópicas. Tales geles se describen, por ejemplo, en los documentos DE19700064 y EP678534.

El fotocurado adicional es de gran importancia para las aplicaciones de impresión, ya que el tiempo de secado de la tinta es un factor crítico para la tasa de producción de productos gráficos, y debe estar en el orden de fracciones de segundos. Las tintas de curado con UV son particularmente importantes para la serigrafía, tintas offset, tintas de inyección de tinta, tintas de impresión flexográfica, tintas de intaglio, tintas electrofotográficas, tintas de hoja, barnices de sobreimpresión o imprimaciones.

Como ya se mencionó anteriormente, las mezclas de fotoiniciador líquido también son adecuadas para producir planchas de impresión, por ejemplo, planchas de impresión flexográfica o planchas de impresión offset. Esta aplicación utiliza, por ejemplo, mezclas de poliamidas lineales solubles o estireno/butadieno y/o estireno/isopreno, poliacrilatos o polimetacrilatos de metilo que contienen grupos carboxilo, alcoholes de polivinilo o acrilatos de uretano con monómeros fotopolimerizables, por ejemplo, acrilamidas y/o metacrilamidas, o acrilatos y/o metacrilatos, y un fotoiniciador. Las películas y placas de estos sistemas (húmedas o secas) se exponen sobre el negativo (o positivo) del original impreso, y las partes sin curar se lavan posteriormente utilizando un disolvente apropiado o soluciones acuosas.

Las tintas de impresión son conocidas por los expertos en la técnica, se utilizan ampliamente en la técnica y se describen en la bibliografía.

Son, por ejemplo, tintas de impresión pigmentadas y tintas de impresión coloreadas con tintes.

Una tinta de impresión es, por ejemplo, una dispersión líquida o en forma de pasta que comprende colorantes (pigmentos o colorantes), aglutinantes y también opcionalmente disolventes y/u opcionalmente agua y aditivos. En una tinta de impresión líquida, el aglutinante y, si corresponde, los aditivos generalmente se disuelven en un disolvente. Las viscosidades habituales en el viscosímetro Brookfield son, por ejemplo, de 20 a 5000 mPa·s, por ejemplo de 20 a 1.000 mPa·s, para tintas de impresión líquidas. Para tintas de impresión en forma de pasta, los valores varían, por ejemplo, de 1 a 100 Pa·s, preferiblemente de 5 a 50 Pa·s. El experto en la materia estará familiarizado con los ingredientes y composiciones de las tintas de impresión.

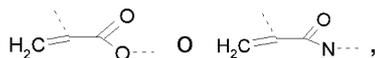
Los pigmentos adecuados, como las formulaciones de tinta de impresión habituales en la técnica, son generalmente conocidos y ampliamente descritos.

Las tintas de impresión comprenden pigmentos ventajosamente en una concentración, por ejemplo, de 0,01 a 40% en peso, preferiblemente de 1 a 25% en peso, especialmente de 5 a 15% en peso, con base en el peso total de la tinta de impresión.

Las tintas de impresión se pueden utilizar, por ejemplo, para la impresión por intaglio, impresión por huecograbado, impresión flexográfica, impresión por serigrafía, impresión offset, litografía o impresión por chorro de tinta continua o gota a gota en el material pretratado de acuerdo con el proceso de la invención utilizando formulaciones generalmente conocidas, por ejemplo, en publicaciones, embalajes o envíos, en logística, en publicidad, en impresión de seguridad o en el campo de equipos de oficina.

Las tintas de impresión adecuadas son tintas de impresión a base de solventes y tintas de impresión de base acuosa.

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



y que se disuelven en agua o en un disolvente orgánico que contiene agua. Los disolventes orgánicos adecuados son disolventes miscibles con el agua utilizados habitualmente por los expertos en la materia, por ejemplo, alcoholes, como metanol, etanol e isómeros de propanol, butanol y pentanol, etilenglicol y sus éteres, tales como metil éter de etilenglicol y etil éter 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, del grupo que consiste en agua, alcoholes C₁-C₅, etilenglicol, 2-(alcoxi C₁-C₅)-etanol, acetona, etil metil cetona y cualquiera de sus mezclas.

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

Para la impresión intaglio o flexográfica, una tinta de impresión se prepara generalmente mediante la dilución de un concentrado de tinta de impresión y luego se puede utilizar de acuerdo con los métodos ya conocidos.

Las tintas de impresión también pueden comprender, por ejemplo, sistemas alquídicos que se secan por oxidación.

Las tintas de impresión se secan de una manera conocida como es 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.

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

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 los documentos US5186846 y DE19727767. Los fenoles oxalquilados adecuados son igualmente conocidos y se describen, por ejemplo, en los documentos US4218218 y DE19727767. Dispersantes no iónicos adecuados son, por ejemplo, aductos de óxido de alquileo, productos de polimerización de vinilpirrolidona, acetato de vinilo o alcohol vinílico y copolímeros o terpolímeros 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.

Los ejemplos de componentes aglutinantes adecuados que se pueden mencionar incluyen grupos que contienen (met)acrilato, grupos que contienen vinilo y/o, dependiendo de la aplicación prevista, monómeros que contienen grupos

- 5 epoxi, prepolímeros y polímeros y mezclas de los mismos. Otros ejemplos son los acrilatos de melamina y los acrilatos de silicona. Los compuestos de acrilato también pueden ser modificados no iónicamente (por ejemplo, provistos de grupos amino) o modificados iónicamente (por ejemplo, provistos de grupos ácidos o grupos de amonio) y usarse en forma de dispersiones o emulsiones acuosas (por ejemplo, en los 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 grupos vinilo. Otros componentes aglutinantes adecuados son compuestos que contienen grupos epoxi.
- 10 Las composiciones de tinta de impresión también pueden comprender como componente adicional, por ejemplo, un agente que tiene una acción de retención de agua (humectante), por ejemplo, alcoholes polihídricos, polialquilenglicoles, que hacen que las composiciones sean especialmente adecuadas para la impresión por chorro de tinta.
- 15 Se entenderá que las tintas de impresión pueden comprender otros auxiliares, como son los habituales especialmente para las tintas de inyección de tinta (acuosas) y en las industrias de impresión y recubrimiento, por ejemplo conservantes (tales como glutaraldehído y/o tetrametilacetilenurea, antioxidantes, desgasificadores/desespumantes, reguladores de viscosidad, mejoradores de flujo, agentes antisedimentación, mejoradores de brillo, lubricantes, promotores de adherencia, agentes antipelícula, agentes matificantes, emulsionantes, estabilizadores, agentes hidrófobos, estabilizadores de luz, mejoradores de manejo y antiestáticos. Cuando tales ejemplos están presentes en las composiciones, su cantidad total es generalmente $\leq 1\%$ en peso, con base en el peso de la preparación.
- 20 Las tintas de impresión incluyen, por ejemplo, aquellas que comprenden un tinte (con un contenido total de tintes, por ejemplo, de 1 a 35% en peso, con base en el peso total de la tinta). Los colorantes adecuados para colorear tales tintas de impresión son conocidos por los expertos en la técnica y están ampliamente disponibles comercialmente, por ejemplo, a través de BASF SE.
- 25 Dichas tintas de impresión pueden comprender disolventes orgánicos, por ejemplo, disolventes orgánicos miscibles con agua, por ejemplo, alcoholes C₁-C₄, amidas, cetonas o alcoholes de cetonas, éteres, compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, polialquilenglicoles, alquilenglicoles C₂-C₆ y tioglicoles, polioles adicionales, por ejemplo, glicerol y alquil éteres C₁-C₄ de alcoholes polihídricos, generalmente en una cantidad de 2 a 30% en peso, con base en el peso total de la tinta de impresión.
- Las tintas de impresión también pueden, por ejemplo, comprender solubilizantes, por ejemplo, caprolactama ϵ .
- 30 Las tintas de impresión pueden, entre otras cosas, con el fin de ajustar la viscosidad, comprender espesantes de origen natural o sintético. Los ejemplos de espesantes incluyen espesantes de alginato, éteres de almidón o éteres de harina de algarrobo disponibles comercialmente. Las tintas de impresión comprenden tales espesantes, por ejemplo, en una cantidad de 0,01 a 2% en peso, con base en el peso total de la tinta de impresión.
- 35 También es posible que las tintas de impresión comprendan sustancias reguladoras, por ejemplo bórax, borato, fosfato, polifosfato o citrato, en cantidades, por ejemplo, de 0,1 a 3% en peso, para establecer un valor de pH, por ejemplo, de 4 a 9, especialmente de 5 al 8,5.
- 40 Como aditivos adicionales, tales tintas de impresión pueden comprender tensioactivos o humectantes. Los tensioactivos que entran en consideración incluyen tensioactivos aniónicos y no iónicos disponibles comercialmente. Los humectantes que entran en consideración incluyen, por ejemplo, urea o una mezcla de lactato de sodio (ventajosamente en forma de una solución acuosa del 50 al 60%) y glicerol y/o propilenglicol en cantidades, por ejemplo, de 0,1 a 30% en peso, especialmente de 2 a 30% en peso, en las tintas de impresión.
- Además, las tintas de impresión también pueden comprender aditivos habituales, por ejemplo agentes reductores de espuma o especialmente sustancias que inhiben el crecimiento de hongos y/o bacterias. Dichos aditivos se usan generalmente en cantidades de 0,01 a 1% en peso, con base en el peso total de la tinta de impresión.
- 45 Las tintas de impresión también pueden prepararse de manera habitual mezclando los componentes individuales, por ejemplo, en la cantidad deseada de agua.
- Como ya se mencionó, dependiendo de la naturaleza del uso, puede ser necesario, por ejemplo, para la viscosidad u otras propiedades físicas de la tinta de impresión, especialmente aquellas propiedades que influyen en la afinidad de la tinta de impresión para el sustrato en cuestión, que se adapten en consecuencia.
- 50 Las tintas de impresión también son adecuadas, por ejemplo, para uso en sistemas de registro del tipo en el que se expresa una tinta de impresión desde una pequeña abertura en forma de gotitas que se dirigen hacia un sustrato sobre el que se forma una imagen. Los sustratos adecuados son, por ejemplo, materiales de fibra textil, papel, plásticos o láminas de aluminio pretratados por el procedimiento de acuerdo con la invención. Los sistemas de grabación adecuados son, por ejemplo, impresoras de inyección de tinta disponibles comercialmente.

Se da preferencia a los procesos de impresión en los que se utilizan tintas de impresión acuosas. Las formulaciones preferidas de tinta por chorro de tinta comprenden ésteres epoxídicos (met)acrilados; poliésteres (met)acrilados o poliésteres que contienen grupos vinil éter, poliuretanos (met)acrilados, poliéteres y polioles.

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

Quedará claro que se pueden usar mezclas de todos estos monómeros, prepolímeros, polímeros y oligómeros citados en las composiciones de tinta que comprenden la mezcla fotoiniciadora líquida de acuerdo con la presente invención.

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

15 Las tintas que comprenden el fotoiniciador de la presente invención pueden comprender, 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 mencionó anteriormente, y al menos un fotoiniciador generador de cationes. Algunos de estos epóxidos son bien conocidos en la técnica y están disponibles comercialmente. Los fotoiniciadores que pueden usarse en las composiciones fotocurables catiónicas son, por ejemplo, sales de aril yodonio y sales de aril sulfonio.

25 Se enfatizan los sistemas híbridos que contienen materiales polimerizables y fotopolimerizables catiónicamente y radicalmente. Los ejemplos de sistemas polimerizables catiónicamente incluyen éteres cíclicos, especialmente epóxidos y oxetanos, y también éteres de vinilo y compuestos que contienen hidroxilo. También se pueden usar compuestos de lactona y tioéteres cíclicos, así como tioéteres de vinilo. Otros ejemplos incluyen aminoplásticos o resinas resoles 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. Los ejemplos también son los que se dieron anteriormente.

30 Además, son interesantes los sistemas híbridos que se fotopolimerizan en una primera etapa y luego se entrecruzan mediante un postratamiento térmico en una segunda etapa o viceversa. Tales sistemas híbridos comprenden un compuesto insaturado en mezcla con componentes formadores de película no fotopolimerizables. Estos pueden ser, por ejemplo, polímeros que se secan físicamente o soluciones de los mismos en disolventes orgánicos, por ejemplo nitrocelulosa o acetobutirato de celulosa. Sin embargo, también pueden ser resinas curables químicamente o térmicamente, por ejemplo, resinas de poliisocianatos, poliepóxidos o melamina.

35 Otras composiciones adecuadas como, por ejemplo, las tintas de inyección de tinta son composiciones de curado duales, que se curan primero con calor y luego con radiación UV o electrónica, o viceversa, y cuyos componentes contienen dobles enlaces etilénicos como los descritos anteriormente capaces de reaccionar por radiación con luz UV en presencia de un fotoiniciador, en el contexto de la invención, la mezcla líquida de fotoiniciador como se describió anteriormente.

40 Las tintas de inyección de tinta, por ejemplo, contienen un colorante. Se puede seleccionar una amplia variedad de tintas y pigmentos orgánicos e inorgánicos, solos o en combinación, para usar en composiciones de tinta de inyección de tinta; el experto en la materia está familiarizado con la elección apropiada. Las partículas de pigmento deben ser lo suficientemente pequeñas (0,005 a 15 μm) para permitir el flujo libre de la tinta en las boquillas de expulsión. Las partículas de pigmento deben ser preferiblemente de 0,005 a 1 μm .

45 Dispersiones muy finas de pigmentos y su preparación se describen, por ejemplo, en el documento US5538548.

Las tintas comprenden preferiblemente un contenido total de colorante de 1 a 35% en peso, en particular de 1 a 30% en peso, y preferiblemente 1 a 20% en peso, con base en el peso total de la tinta. Un límite del 2,5% en peso, en particular el 5% en peso, y preferiblemente el 7,5% en peso, se prefiere en el presente documento como el límite inferior.

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

55 Las tintas de inyección de tinta pueden incluir una variedad de aditivos adicionales, tales como, por ejemplo, surfactantes, biocidas, agentes reguladores, agentes antihongos, agentes de ajustadores de pH, agentes ajustadores de conductividad eléctrica, agentes quelantes, agentes antioxidantes, inhibidores de polimerización, estabilizadores a la luz, y similares. Dichos aditivos pueden incluirse en las tintas de inyección de tinta en cualquier cantidad efectiva, según se desee.

Un campo de uso preferido comprende recubrimientos de sobreimpresión y también recubrimientos finos pigmentados (espesor de capa $<20 \mu\text{m}$), por ejemplo, tintas de impresión que se utilizan en métodos de impresión como, por ejemplo, impresión flexográfica, impresión offset, serigrafía, impresión intaglio, impresión de huecograbado, impresión tipográfica, tipografía y chorro de tinta. Los recubrimientos de sobreimpresión típicamente comprenden compuestos etilénicamente insaturados, tales como acrilatos oligoméricos y/o monoméricos. También se pueden incluir acrilatos de amina.

Como se mencionó anteriormente, los recubrimientos de sobreimpresión y las tintas de impresión también pueden comprender fotoiniciadores y co-iniciadores adicionales.

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

Las mezclas fotoiniciadoras líquidas de la presente invención también son adecuadas para 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 de silano o selladores reactivos de silano y similares, y aplicaciones relacionadas. Dichos adhesivos pueden ser adhesivos de fusión en caliente, así como adhesivos a base de agua o disolventes, adhesivos líquidos sin disolventes o adhesivos reactivos de 2 partes. En particular, son adecuados los adhesivos sensibles a la presión (PSA), por ejemplo, adhesivos sensibles a la presión de fusión en caliente curables por UV. Dichos adhesivos, por ejemplo, comprenden al menos un componente de caucho, al menos un componente de resina como agente adhesivo y al menos un componente oleoso, por ejemplo en la relación en peso de 30:50:20. Los adhesivos adecuados son resinas naturales o sintéticas. El experto en la materia conoce los compuestos correspondientes adecuados, así como los componentes o cauchos oleosos adecuados.

Los adhesivos prepolimerizados que contienen los isocianatos, por ejemplo, en forma de bloque, pueden procesarse, por ejemplo, a alta temperatura y recubrirse sobre el sustrato después del proceso de fusión en caliente, luego se logra un curado completo mediante una etapa de curado adicional que involucra a los isocianatos en bloque, que se realiza mediante fotoactivación del catalizador fotolatente.

Las mezclas fotoiniciadoras líquidas de acuerdo con la invención también pueden usarse como iniciadoras para procesos de polimerización en emulsión, perlas o suspensiones o como iniciadoras de polimerización para la fijación de estados de orientación de monómeros y oligómeros líquidos-cristalinos, o como iniciadores para la fijación de tintas en materiales orgánicos.

Las mezclas de fotoiniciador líquido según la invención también se pueden usar como fotoiniciadores de radicales libres o sistemas de fotoiniciación para recubrimientos en polvo curables por radiación. Los recubrimientos en polvo pueden basarse en resinas sólidas y monómeros que contienen dobles enlaces reactivos, por ejemplo maleatos, fumaratos, éteres de vinilo, (met)acrilatos, (met)acrilamidas y mezclas de los mismos. Un recubrimiento en polvo curable por UV por radicales libres puede formularse mezclando resinas de poliéster insaturadas 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. Los recubrimientos en polvo curables por UV por radicales libres también pueden formularse mezclando resinas de poliéster insaturadas con acrilatos sólidos, metacrilatos o éteres de vinilo y un fotoiniciador (o mezcla fotoiniciadora) de acuerdo con la invención. Los recubrimientos en polvo también pueden comprender aglutinantes, como se describe, por ejemplo, en los documentos DE4228514 y EP636669. Las formulaciones de recubrimiento en polvo descritas en el documento EP636669 comprenden, por ejemplo, a) una resina insaturada del grupo de poliésteres insaturados (semi)cristalinos o amorfos, poliácridatos insaturados o mezclas de los mismos con poliésteres insaturados, con especial preferencia a los derivados de ácido maleico o ácido fumárico; b) un agente de entrecruzamiento oligomérico o polimérico que contiene grupos funcionales de éter vinílico, éster vinílico o (met)acrilato, con especial preferencia los oligómeros de éter vinílico, por ejemplo uretanos con funciones divinil éter; c) el fotoiniciador.

Los recubrimientos en polvo curables por UV también pueden comprender pigmentos blancos o coloreados. Por consiguiente, por ejemplo, se puede usar preferiblemente dióxido de titanio rutilo en concentraciones de hasta el 50% en peso para obtener un recubrimiento en polvo curado con buen poder de ocultación. El proceso normalmente comprende la pulverización electrostática o tribostática del polvo sobre el sustrato, por ejemplo, metal o madera, fusión del polvo como resultado del calentamiento y, después de formarse una película lisa, curado por radiación del recubrimiento con luz ultravioleta y/o visible, por ejemplo con lámparas de mercurio de presión media, lámparas de haluro metálico o lámparas de xenón. Una ventaja particular de los recubrimientos en polvo curables por radiación en comparación con los correspondientes recubrimientos térmicamente curables es que el tiempo de flujo después de la fusión de las partículas de polvo puede prolongarse según se desee para garantizar la formación de un recubrimiento suave de alto brillo. A diferencia de los sistemas térmicamente curables, los recubrimientos en polvo curables por radiación pueden formularse de modo 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 se aplican a sustratos no sensibles al calor, por ejemplo, metales (recubrimientos de vehículos), también es posible poner a disposición formulaciones de recubrimiento en polvo de "doble curado" utilizando los fotoiniciadores de acuerdo con la invención. Tales

formulaciones serán conocidas por el experto en la materia; se curan tanto térmicamente como por medio de UV y se pueden encontrar, por ejemplo, en el documento US5922473.

5 Las mezclas de fotoiniciador líquido de acuerdo con la invención también se pueden usar en forma de una dispersión acuosa, por ejemplo, de 0,5 a 5%, preferiblemente de 0,5 a 2%, en dispersiones de polímeros, por ejemplo en dispersiones acuosas de poliuretano, denominadas PUD.

10 Las composiciones fotocurables de acuerdo con la invención son adecuadas, por ejemplo, como sustancias de recubrimiento para sustratos de todo tipo, por ejemplo, madera, textiles, papel, cerámica, vidrio, plásticos como poliésteres, tereftalato de polietileno, poliolefinas o acetato de celulosa, especialmente en forma de películas, y también metales como Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg o Co y GaAs, Si o SiO₂ a los cuales se aplicará una capa protectora o, por medio de una exposición mediante imágenes.

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

20 La formulación se aplica uniformemente a un sustrato por medio de métodos de recubrimiento conocidos, por ejemplo, mediante métodos de impresión tales como impresión flexográfica, impresión litográfica, chorro de tinta, serigrafía, recubrimiento por rotación, inmersión, aplicación con rodillo, recubrimiento con cuchilla, vertido de cortina, aplicación con brocha o pulverización, especialmente mediante pulverización electrostática y recubrimiento de rodillo inverso, y también por deposición electroforética. También es posible aplicar la capa fotosensible a un soporte flexible temporal y luego recubrir el sustrato final mediante la transferencia de la capa a través de laminación. Se pueden encontrar ejemplos de tipos de aplicación, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5a ed., Vol.A18, páginas 491-500.

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

30 Un campo de uso adicional comprende composiciones que son adecuadas para el recubrimiento de fibras de vidrio, tanto para la capa interna como para la capa intermedia y la capa externa. Las fibras de vidrio recubiertas también se pueden reunir en haces produciendo 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.

35 Otros campos de uso del fotocurado son el recubrimiento metálico, por ejemplo, la aplicación de un acabado a láminas de metal y tubos, latas o cierres de botellas, y también el fotocurado en recubrimientos plásticos, por ejemplo, recubrimientos para pisos o paredes a base de PVC.

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

40 Las mezclas fotoiniciadoras líquidas de acuerdo con la invención, o mezclas de las mezclas fotoiniciadoras líquidas de acuerdo con la invención con otros fotoiniciadores, también se pueden usar como fotoiniciadores de radicales libres o sistemas de fotoiniciación en formulaciones usadas para prototipado rápido o procesos de fabricación de aditivos basados en las técnicas fotolitográficas.

45 Dichos procesos son bien conocidos por los expertos en la técnica e incluyen, por ejemplo, estereolitografía que utiliza un láser en movimiento (proceso SLA), procesamiento digital de luz (DLP) o fotopolimerización sin máscara de gran área (LAMP). Común a todas estas técnicas es la acumulación gradual de objetos tridimensionales mediante un proceso de curado de imagen capa por capa utilizando una de las técnicas mencionadas anteriormente, seguida de la remoción de material no curado mediante un proceso de lavado o desarrollo adecuado. El proceso de curado por imagen se puede combinar con una etapa de irradiación de exposición completa o con un proceso de curado térmico para lograr las propiedades finales deseadas. Los procesos de curado posterior mencionados anteriormente se aplican posteriormente, preferiblemente de minutos a pocas horas después de completarse el proceso que da forma por capas. En la etapa de irradiación, varias fuentes de luz, por ejemplo, se pueden usar lámparas de mercurio, lámparas de xenón y fluorescentes o diodos emisores de luz (LED).

50 También es posible combinar el material de curado por radicales con un segundo material de curado por un mecanismo alternativo. Un ejemplo es la combinación de la formulación de curado por radicales con un material de curado catiónico. Por ejemplo, las fracciones de acrilato contenidas en una formulación se polimerizan preferiblemente usando iniciadores de radicales, mientras que la polimerización de las fracciones epoxi es activada preferiblemente por

55

iniciadores catiónicos. Ambos procesos pueden aplicarse simultáneamente o pueden combinarse de una manera posterior.

Alternativamente, la creación rápida de prototipos o la fabricación aditiva también se puede realizar utilizando la impresión 3D y las tecnologías de inyección de polietileno. El equipo correspondiente está disponible comercialmente a través de, por ejemplo, 3D Systems Inc. bajo su marca ProJet^{MR} o de Stratasys que ofrece sus impresoras PolyJet 3D bajo sus marcas Dimension, Connex, Eden y Pro. Estos ejemplos están destinados solo como referencia, pero no deben limitar el alcance de la invención a las tecnologías de impresión 3D relacionadas. En estas tecnologías, los objetos tridimensionales se construyen mediante chorro capa por capa del material fotocurable, seguido de un curado inmediato con una fuente de radiación adecuada. Las fuentes de radiación adecuadas son, por ejemplo, sistemas de irradiación comúnmente usados en el curado por radiación, como lámparas de mercurio, lámparas de mercurio dopadas, lámparas sin electrodos y similares, o lámparas LED de longitudes de onda adecuadas.

En estas aplicaciones de fabricación rápida de prototipos o aditivos, las mezclas fotoiniciadoras líquidas de acuerdo con la invención se pueden usar en el material de fotopolímero usado para la producción del objeto tridimensional, o en el material de soporte usado como soporte intermedio para la construcción de estructuras tridimensionales. El material de soporte está diseñado de manera que se puede quitar fácilmente después de la construcción del objeto tridimensional sin afectar a este último, por ejemplo, por un adecuado proceso de lavado o revelado.

Las mezclas fotoiniciadoras líquidas de acuerdo con la invención, o mezclas de las mezclas fotoiniciadoras líquidas de acuerdo con la invención con otros fotoiniciadores, también se pueden usar como fotoiniciadores de radicales libres o sistemas de fotoiniciación en formulaciones usadas para aplicaciones que usan fuentes de luz LED (diodo emisor de luz). Para curado. Las fuentes de luz LED se utilizan, por ejemplo, para el curado de tintas de inyección de tinta por UV, por ejemplo, en aplicaciones de un solo paso a alta velocidad, aplicaciones de alimentación de hojas, aplicaciones de banda estrecha, aplicaciones de cama plana o aplicaciones de formato ancho. Las tintas curables por LED especialmente diseñadas también se utilizan en procesos de fabricación de prototipos o aditivos utilizando la tecnología de inyección de fotopolímero. Las fuentes de luz LED también se utilizan en aplicaciones industriales, como por ejemplo, recubrimientos de madera. Otras aplicaciones que utilizan fuentes de luz LED son aplicaciones de campo, como aplicaciones de reparación, por ejemplo, revestimientos de reparación industrial o automotriz, o aplicaciones en el lado de la construcción tales como aplicaciones de pisos. Otras aplicaciones son los adhesivos para aplicaciones profesionales o de bricolaje. Otras aplicaciones se encuentran en esmaltes de uñas curables por luz y similares.

Las fuentes de luz LED que emiten a diferentes longitudes de onda que se extienden desde el visible hasta UV corto están disponibles. Sin embargo, en vista del nivel de precio/desempeño de los diferentes diodos LED y las consideraciones de seguridad del proceso, se prefiere la emisión de LED en el visible o UV-A. Las fuentes de luz LED que emiten en el visible, por ejemplo a 470 nm, son especialmente preferidas para aplicaciones dentales o médicas. Las fuentes de luz LED que emiten en el intervalo visible o UV-A, por ejemplo a 405 nm, 395 nm, 385 nm o 365 nm son las preferidas para aplicaciones técnicas. Son especialmente preferidos los LED que emiten a 405 nm, 395 nm o 385 nm. Dado que las mezclas fotoiniciadoras líquidas de acuerdo con la invención tienen una buena absorción en este intervalo y se someten a un proceso de fotoblanqueo, son especialmente adecuadas para su uso en tales aplicaciones.

Cuando se usan fuentes de luz LED para el curado, puede ser ventajoso usar las mezclas de fotoiniciador líquido de acuerdo con la invención en combinación con otro compuesto fotoiniciador (C). Se prefiere la combinación con derivados de benzofenona (sustituidos), derivados de fenil glioxilato o derivados de tioantona. Especialmente preferida es la combinación de mezclas de fotoiniciador líquido de acuerdo con la invención con derivados de tioantona.

La fotosensibilidad de las composiciones de acuerdo con la invención generalmente se extiende desde aproximadamente 150 nm en el intervalo de IR. La radiación adecuada está presente, por ejemplo, en la luz solar o la luz de fuentes de luz artificial. Por consiguiente, se puede usar un gran número de los tipos más variados de fuente de luz. Tanto las fuentes puntuales como los radiadores planiformes (conjuntos de lámparas) son adecuados. Algunos ejemplos son: lámparas de arco de carbono, lámparas de arco de xenón, radiadores de mercurio de presión media, alta presión y baja presión, cuando sea apropiado, con haluros metálicos (lámparas de halogenuros metálicos), lámparas de vapor de metal excitado por microondas, lámparas excimer, tubos fluorescentes superactínicas, lámparas fluorescentes, lámparas incandescentes de argón, lámparas de flash, por ejemplo, lámparas de flash de alta energía, lámparas de iluminación fotográfica, diodos emisores de luz (LED, OLED), haces de electrones y rayos X. La distancia entre la lámpara y el sustrato a exponer puede variar de acuerdo con el uso previsto y el tipo y la fuerza de la lámpara y puede ser, por ejemplo, de 2 cm a 150 cm. Son especialmente adecuadas las fuentes de luz láser, por ejemplo, láseres excimer, tales como los láseres Krypton-F para exposición a 248 nm. También se pueden usar láseres en el intervalo visible e infrarrojo o NIR.

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

El curado térmico se realiza mediante métodos conocidos por el experto en la materia. En general, el curado se lleva a cabo en un horno, por ejemplo, Un horno de aire circulante, sobre una placa calefactora o por irradiación con lámparas IR. El curado sin ayuda a temperatura ambiente también es posible, dependiendo del sistema de aglutinante utilizado. Las temperaturas de curado están generalmente entre la 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 de bovina, las temperaturas de curado pueden ser incluso más altas, por ejemplo, hasta 350°C.

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

Interesante es el uso de la composición como se describió anteriormente para producir pinturas y barnices pigmentados y no pigmentados, recubrimientos en polvo, tintas de impresión, planchas de impresión, adhesivos, adhesivos sensibles a la presión, composiciones dentales, recubrimientos de gel, fotorresistencias para electrónica, resistencias de galvanoplastia, resistencias de grabado, películas líquidas y secas, resistencias de soldadura, resistencias para fabricar filtros de color para una variedad de aplicaciones de visualización, resistencias para generar estructuras en los procesos de fabricación de pantallas de plasma, pantallas de electroluminiscencia y LCD, espaciadores para LCD, para el almacenamiento de datos holográficos (HDS), como composición para encapsular componentes eléctricos y electrónicos, para producir materiales de registro magnético, piezas micromecánicas, guías de onda, interruptores ópticos, máscaras de recubrimiento, máscaras de grabado, sistemas de pruebas de color, recubrimientos de cables de fibra de vidrio, plantillas de serigrafía, para producir objetos tridimensionales mediante estereolitografía, como material de grabación de imágenes, para registros holográficos, circuitos microelectrónicos, materiales decolorantes, materiales decolorantes para materiales de grabación de imágenes, materiales de grabación de imágenes usando microcápsulas, como material fotorresistente para un sistema de imagen láser directo y UV visible, como material fotorresistente utilizado para formar capas dieléctricas en una capa de construcción secuencial de una placa de circuito impreso; en particular, el uso de una composición fotopolimerizable como se describió anteriormente para producir pinturas y barnices pigmentados y no pigmentados, recubrimientos en polvo, tintas de impresión, por ejemplo, tintas para serigrafía, tintas para impresión offset, flexográfica o de inyección de tinta, planchas de impresión, adhesivos, sellantes, componentes de encapsulación, composiciones dentales, espumas, compuestos de moldeo, composiciones de materiales compuestos, recubrimientos de cables de fibra de vidrio, plantillas de serigrafía, para producir objetos en tres dimensiones por medio de estereolitografía, y como material de registro de imágenes, composiciones fotorresistentes, materiales de decoloración, materiales de decoloración para materiales de grabación de imágenes, para materiales de grabación de imágenes utilizando microcápsulas.

El objeto de la invención es un proceso como el descrito anteriormente para producir recubrimientos, tintas de impresión, planchas de impresión, adhesivos, composiciones dentales, recubrimientos de gel, fotorresistencias para electrónica, para encapsular componentes eléctricos y electrónicos, para producir materiales de registro magnético, para producir piezas micromecánicas, guías de onda, interruptores ópticos, máscaras de recubrimiento, máscaras de grabado, sistemas de prueba de color, recubrimientos de cable de fibra de vidrio, plantillas de serigrafía, para producir objetos tridimensionales mediante un prototipado rápido o tecnología de fabricación aditiva basada en un proceso de inyección de polímeros o fotolitográfico, usando materiales curables por luz (para usar como modelos o prototipos, así como piezas totalmente funcionales para uso directo con excelente estabilidad mecánica y apariencia estética), para producir material de registro de imágenes, para registro holográfico, para producir circuitos microelectrónicos o para producir materiales de decoloración.

Se prefiere un proceso como el descrito anteriormente para la producción de recubrimientos superficiales pigmentados y no pigmentados, recubrimientos de sobreimpresión, recubrimientos en polvo, tintas de impresión, tintas de inyección de tinta, recubrimientos de gel, materiales compuestos o recubrimientos de fibra de vidrio.

La invención también se refiere a un sustrato recubierto que está recubierto en al menos una superficie con una composición como se describió anteriormente y se irradia con radiación electromagnética, así como una composición polimerizada o entrecruzada obtenida curando una composición polimerizable como se describió anteriormente.

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

La mezcla fotoiniciadora líquida de acuerdo con la presente invención puede incorporarse en una formulación fotocurable de una manera fácil incluso a temperatura ambiente sin elevar la temperatura y en cualquier proporción deseada. Además, como ya se indicó anteriormente, la preparación de mezclas de fotoiniciadores comprende además del componente líquido de óxido de bisacilfosfina, por ejemplo, un compuesto líquido de hidroxiketona, tal como 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propanona (Darocur® 1173) o α oxo benceno acetato de metilo (Darocur® MBF) es fácil de realizar. Además, también se mezcla con fotoiniciadores sólidos, por ejemplo, un compuesto sólido de hidroxiketona

tal como 2-hidroxi-1-[4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil]-2-metil-propan-1-ona (Irgacure®127) o con Esacure® KIP (proporcionado por Lamberti SA) se pueden producir fácilmente. (Los productos Darocur® e Irgacure® son proporcionados por BASF SE).

5 En contraste con los compuestos de óxido de bisacilfosfina conocidos, la mezcla fotoiniciadora líquida de la presente invención puede emplearse además en formulaciones acuosas incluso sin usar un dispersante o emulsionante.

Otra propiedad de la mezcla fotoiniciadora líquida según la presente invención es la baja coloración de la formulación curada directamente después del curado.

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

Ejemplos:

15 General: los experimentos se realizan en un matraz redondo con un agitador magnético, equipo de destilación y conexión de vacío. Los disolventes se utilizan tal como se recibieron. El análisis se realiza utilizando espectroscopía de RMN de ¹H y ³¹P y HPLC (Agilent Zorbax XDB Phenyl, columna de fase inversa 2,1 x 150 mm/5µm a 50°C. El gradiente del eluyente es agua (75%)/metanol (25%) hasta 100% de metanol durante 20 min, seguido de 5 min de elución con metanol).

Ejemplo 1. Preparación de una mezcla líquida de óxido de bisacilfosfina usando un gran exceso de alcohol con vacío ligero

20 3 g (7,2 mmol) de éster metílico del ácido [bis-(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfanil]-acético preparado como se describe en el documento WO06/056541, 40 mg de dilaurato de dibutilestaño y 9,4 g (72 mmol) de mezcla de alcoholes octílicos, Exxal 8 (ExxonMobile), se colocan en el matraz de reacción formando una suspensión del óxido de bisacilfosfina en el alcohol. Se aplica un ligero vacío (280 mbar) y la mezcla de reacción se calienta a 130°C mientras se agita. La mezcla se convierte en una solución amarillenta clara. La mezcla de reacción se mantiene a esta temperatura durante
25 4 horas, mientras que el metanol y pequeñas cantidades de Exxal 8 se eliminan por destilación. El progreso de la reacción se controla a intervalos regulares por HPLC. Después de 4 horas, la relación éster metílico/octil éster es > 98%. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y el exceso de alcohol se destila a alto vacío. Se obtiene un líquido amarillento fácilmente vertible que, según el análisis por RMN de ¹H y el análisis por HPLC, consiste en un 0,2% del éster metílico del ácido bis-(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfanil]-acético, 92,4% de la mezcla de los correspondientes ésteres octílicos (de Exxal 8) y 7,4% de Exxal 8. La viscosidad del líquido es 3.100 mPas a 23°C.

Ejemplo 2. Preparación de una mezcla líquida de óxido de bisacilfosfina usando un gran exceso de alcohol a mayor vacío

35 Se repite la reacción como se indica en el ejemplo 1, excepto que se aplica un vacío de 100 mbar. En estas condiciones, se alcanza una relación éster metílico/octil éster de 96: 4 después de solo una hora a 130°C. Después del aislamiento, se obtiene un líquido amarillento que contiene el 88% de la mezcla de ésteres octílicos del ácido bis-(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfanil]-acético, 4% del éster metílico del ácido de bis-(2,4,6-trimetil-benzoil)fosfanil]acético y 8% de Exxal 8.

Ejemplo 3. Preparación de una mezcla líquida de óxido de bisacilfosfina usando un gran exceso de alcohol a mayor vacío y Zr(acac)₄ como catalizador

40 Se repite la reacción como se indica en el ejemplo 2, excepto que se usa acetato de acetilo de zirconio (IV) como catalizador en lugar de dilaurato de dibutilestaño. Bajo estas condiciones, se alcanza una relación éster metílico/octil éster de 96:4 después de 4 horas a 130°C. Después del aislamiento, se obtiene un líquido amarillento que contiene el 89% de la mezcla de ésteres octílicos del ácido bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfanil]-acético, 4% del éster metílico del ácido bis-(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfanil]acético y 7% de Exxal 8.

Ejemplo 4. Preparación de una mezcla líquida de óxido de bisacilfosfina usando un pequeño exceso de alcohol a mayor vacío y Zr(acac)₄ como catalizador

45 3 g (7,2 mmol) de éster metílico del ácido [bis-(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfanil]-acético preparado como se describe en el documento WO06/056541, 40 mg de acetato de acetilo de zirconio (IV) y 1,4 g (8 mmol) de Exxal 8 (ExxonMobile) se colocan en el matraz de reacción. Se aplica un ligero vacío de 100 mbar y la mezcla de reacción se calienta lentamente a 130°C. La mezcla de reacción se mantiene a 130°C, mientras que el metanol y pequeñas cantidades de Exxal 8 se eliminan por destilación. El progreso de la reacción se controla a intervalos regulares por HPLC. Después de 6,5 horas, la relación éster metílico/éster octílico es 92:8. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente. Se obtiene un líquido amarillento fácilmente vertible sin destilación del exceso de alcohol, que de acuerdo con el análisis de RMN de ¹H y el análisis de HPLC consisten en un 8% de éster metílico del ácido bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfanil]-acético, 88% de la mezcla de ésteres correspondientes al Exxal 8 y 4% de Exxal 8.

Ejemplo 5. Preparación de una mezcla líquida de óxido de bisacilfosfina utilizando un pequeño exceso de alcohol a mayor vacío y ciclohexano como agente separador

3 g (7,2 mmoles) de éster metílico del ácido [bis-(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfanil]-acético preparado como se describe en el documento WO06/056541, 40 mg de acetato de acetilo de circonio (IV), 1,4 g (8 mmol) de Exxal 8 (ExxonMobile) y 50 mL de ciclohexano se colocan en el matraz de reacción formando una suspensión turbia. La mezcla de reacción se calienta lentamente a 100°C mientras se agita sin aplicar vacío. La mezcla de reacción se convierte en una solución amarillenta clara. El ciclohexano que contiene metanol se destila continuamente y se reemplaza por aproximadamente la misma cantidad de ciclohexano fresco. Después de 6 horas, la relación éster metílico/éster octílico es 94:6. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente. El ciclohexano se elimina por destilación al vacío, lo que proporciona un líquido amarillento fácilmente vertible que, según el análisis por RMN de ¹H y el análisis por HPLC, consiste en un 5% de éster metílico del ácido bis-(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfanil]-acético, 92% de la mezcla de los ésteres correspondientes a Exxal 8 y 3% de Exxal 8.

Ejemplo 6. Preparación de una mezcla líquida de óxido de bisacilfosfina utilizando un pequeño exceso de una mezcla de nonanoles isoméricos a mayor vacío y Zr(acac)₄ como catalizador

Se añaden 622 g (1,5 mol) de éster metílico del ácido [bis (2,4,6-trimetilbenzoil)fosfanil]acético preparado como se describe en el documento WO06/056541 en 5 porciones a 238 g (1,65 mol) de Nonanol N a 70°C durante 30 min. Luego se añaden 1,8 g (0,00375 mol) de acetilacetato de circonio (IV) y la mezcla de reacción se calienta a 95°C y se coloca a un vacío de 60 mbar. Se agregan cuatro porciones adicionales de 1,8 g de acetilacetato de circonio (IV) durante las siguientes 4 horas y, posteriormente, la mezcla de reacción se mantiene a 95°C durante 2 horas más. Durante el transcurso de la reacción, el metanol y una pequeña cantidad de Nonanol N se eliminan por destilación. Al final de la reacción, se obtiene un aceite amarillo que consiste en un 87% de ésteres nonílicos del ácido [bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfanil]acético, isomérico, 8,5% de éster metílico del ácido [bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfanil]acético y 4,5% de Nonanol N por análisis de HPLC.

Ejemplo 7. Preparación de una mezcla líquida de óxido de bisacilfosfina usando 1,6-hexanodiol en tolueno y 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno como catalizador

Se suspenden 3,03 g (7,3 mmol) de éster metílico del ácido [bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfanil]acético preparado como se describe en el documento WO06/056541 y 0,44 g de 1,6-hexanodiol (3,7 mmol) en 40 mL de tolueno. Se añaden 0,05 g de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno y la mezcla se calienta a 130°C. El tolueno se elimina por destilación durante la reacción y se reemplaza continuamente por la misma cantidad de disolvente. Después de 8 horas, la mezcla se enfría a temperatura ambiente y los compuestos volátiles se eliminan al vacío. Se obtienen 3,25 g de un aceite amarillento que consiste según el análisis de RMN de diéster del ácido 1,6-hexanodiol[bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfanil]acético (aproximadamente 55%), mono éster del ácido 1,6-hexanodiol[bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfanil]acético (31%), éster metílico del ácido bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfanil]acético (8%) y 1,6-hexanodiol (6%).

Ejemplo 8. Preparación de una mezcla líquida de óxido de bisacilfosfina usando 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano en ciclohexano y 1,5,7-triazabicyclo-[4.4.0]dec-5-eno como catalizador

Se suspenden 8,29 g (20 mmol) de éster metílico del ácido [bis (2,4,6-trimetilbenzoil)fosfanil]acético preparado como se describe en el documento WO06/056541 y 0,72 g de 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano (5 mmol) en 50 mL de ciclohexano. Se añaden 0,001 g de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno y la mezcla se calentó a 80°C. El ciclohexano se separa por destilación durante la reacción y se reemplaza continuamente por la misma cantidad de disolvente. Después de 9 horas, la mezcla se enfría a temperatura ambiente y los compuestos volátiles se eliminan al vacío. Se obtienen 3,25 g de un aceite viscoso amarillento que consiste de acuerdo con el análisis de RMN del diéster de ácido 1,4-bis (hidroximetil)ciclohexano[bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfanil]acético (aproximadamente 65%), monoéster 1,4 bis (hidroximetil)ciclohexano del ácido[bis (2,4,6-trimetilbenzoil)fosfanil]acético (27%), y éster metílico del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfanil]acético (8%).

Ejemplos de aplicación**Ejemplo A1: Estabilidad durante almacenamiento**

Se colocan 3 g del fotoiniciador líquido de óxido de bisacilfosfina obtenido de acuerdo con el ejemplo 4 al aire en un matraz marrón. El matraz se cierra con un tapón y se almacena con exclusión de la luz mediante un ciclo de "calentamiento y congelación" durante el cual se altera la temperatura de almacenamiento en intervalos regulares (1 día) entre la temperatura ambiente (22-24°C) y la temperatura de congelación (3°C). La condición del líquido se evalúa visualmente una vez por semana. Después de 6 meses de almacenamiento bajo estas condiciones, el fotoiniciador aún es líquido sin ninguna formación de partes sólidas y se puede verter fácilmente a temperatura ambiente.

Ejemplo A2: Disolución en monómeros

Se evalúa el tiempo y las condiciones para disolver completamente el 2% de fotoiniciadores de óxido de bisacilfosfina en diferentes monómeros.

ES 2 720 726 T3

Se colocan el 2% del fotoiniciador de óxido de bisacilfosfina y el 98% del monómero en un vaso de precipitados equipado con una barra de agitación magnética y un baño de calentamiento. La mezcla se evalúa visualmente y se califica el tiempo y las condiciones cuando se forma una solución clara.

evaluación	Disuelto después de
1	15 min a temperatura ambiente
2	10 min a 40°C
3	10 min a 50°C
4	10 min a 60°C
5	> 10 min a 60°C

5

Se obtienen los siguientes resultados (promedio de 5 mediciones);

Fotoiniciador	HDDA	TPGDA	TMPTA
Óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina (Irgacure® 819)	2,5	3,8	4,7
Éster metílico del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfanil]-acético	2,1	2,2	2,8
Fotoiniciador de óxido de bisacilfosfina obtenido de acuerdo con el ejemplo 4	1	1	1
HDDA = diacrilato de 1,6-hexanodiol TPGDA = diacrilato de tripropilenglicol TMPTA = triacrilato de trimetilopropano			

10

Ejemplo A3: Desempeño del fotoiniciador en un recubrimiento de acrilato de poliéster pigmentado de color blanco

Se preparan formulaciones fotocurables de acrilato de poliéster pigmentadas de color blanco, que comprenden el 2% del fotoiniciador a ensayar. Las formulaciones se aplican sobre tableros de aglomerado recubiertos de color blanco en un espesor de 100 µm y se curan con una lámpara de mercurio de presión media de 80 W pasando las muestras en una banda debajo de la lámpara con una velocidad de la banda de 5 m/min.

15

Se determina el desempeño del curado a través de la dureza del péndulo (PH) en segundos de acuerdo con la norma Konig DIN 53157. Cuanto mayor sea el valor de PH, más reactivo será el compuesto fotoiniciador probado. El amarillamiento de la formulación después del curado se determina mediante la determinación colorimétrica del valor b* de acuerdo con el sistema Cielab. Cuanto mayor sea el valor, más coloreado es el recubrimiento curado.

Se obtienen los siguientes resultados:

20

Fotoiniciador	PH [s]	b*
Óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina (Irgacure® 819)	161	4,2
Éster metílico del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfanil]-acético	161	4,1
Fotoiniciador de óxido de bisacilfosfina obtenido de acuerdo con el ejemplo 4	161	3,3

Ejemplo A4: Desempeño de fotoiniciador en diferentes formulaciones fotocurables pigmentadas de blanco usando fenil-1-hidroxyciclohexilcetona como fotoiniciador (C) adicional

ES 2 720 726 T3

Se preparan las siguientes formulaciones fotocurables:

Formulación 1

	40,0% en peso	de un acrilato de poliéster (Laromer® PE9074, proporcionado por BASF SE)
	34,3% en peso	de diacrilato de dipropilenglicol (Laromer® DPGDA, proporcionado por BASF SE)
5	0,2% en peso	de un auxiliar de deslizamiento (EFKA® 3030, provisto por BASF SE)
	0,5% en peso	de un auxiliar de humectación (EFKA® 5220, proporcionado por BASF SE)
	21,0% en peso	de dióxido de titanio (Kronos® 2300, proporcionado por Kronos)
	1,0% en peso	del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 6
	3,0% en peso	de fenil-1-hidrox ciclohexil cetona (Irgacure® 184, proporcionado por BASF SE)

10 Formulación 2

	30,0% en peso	de un polímero basado en: polieterpoliol; resina epóxica; éster acrílico (Laromer® LR ₉ 986, proporcionado por BASF SE)
	22,3% en peso	de un poliéteracrilato modificado con amina (PO77F, proporcionado por BASF)
15	22,0% en peso	de diacrilato de tripropilenglicol (TPGDA)
	0,2% en peso	de un auxiliar de deslizamiento (EFKA® 3030, proporcionado por BASF SE)
	0,5% en peso	de un auxiliar de humectación (EFKA® 5220, proporcionado por BASF SE)
	21,0% en peso	de dióxido de titanio
	1,0% en peso	del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 6
20	3,0% en peso	de fenil-1-hidrox ciclohexil cetona (Irgacure® 184, proporcionado por BASF SE)

Formulación 3

	58,3% en peso	de un poliéteracrilato modificado con amina (PO94F proporcionado por BASF)
	16,0% en peso	de un acrilato de poliéster (Laromer® PE9079, proporcionado por BASF SE)
	0,2% en peso	de un auxiliar de deslizamiento (EFKA® 3030, proporcionado por BASF SE)
25	0,5% en peso	de un auxiliar de humectación (EFRKA® 5220, proporcionado por BASF SE)
	21,0% en peso	de dióxido de titanio
	1,0% en peso	del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 6
	3,0% en peso	de fenil-1-hidrox ciclohexil cetona (Irgacure® 184, proporcionado por BASF SE)

Formulación 4

30	30,0% en peso	de un polímero basado en: polieterpoliol; resina epóxica; éster acrílico (Laromer® LR ₉ 986, proporcionado por BASF SE)
	22,3% en peso	de un poliéteracrilato modificado con amina (PO77F, proporcionado por VSF)
	22,0% en peso	de diacrilato de tripropilenglicol (TPGDA)
	0,2% en peso	de un auxiliar de deslizamiento (EFKA® 3030, proporcionado por BASF SE)
35	0,5% en peso	de auxiliar de humectación (EFKA® 5220, proporcionado por BASF SE)
	21,0% en peso	de dióxido de titanio
	2,0% en peso	del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 6

ES 2 720 726 T3

2,0% en peso de fenil-1-hidroxiciclohexil cetona (Irgacure® 184, proporcionado por BASF SE)

A4.1: reactividad

5 La formulación a ensayar se aplica con un recubridor de barras en una bobina blanca con un espesor de 24 µm. El curado de la formulación se logra moviendo la muestra en una banda bajo una lámpara de Hg de alta presión que genera UV (200 W/cm) a una velocidad definida. Se determina la velocidad más alta que se puede utilizar para curar completamente la formulación (el curado total se determina mediante raspado con las uñas). Los resultados se recogen en la siguiente Tabla 1.

A4.2: amarillamiento

10 La formulación a ensayar se aplica sobre una bobina blanca con un espesor de 100 µm. El curado de la formulación se logra moviendo la muestra en una banda debajo de una lámpara de Hg (200 W/cm) a una velocidad de Hg de 5 m/min. La coloración amarillenta de la formulación se determina directamente después del curado, después de 1 h, después de 72 horas y después de una irradiación adicional con una lámpara TL03, mediante la determinación colorimétrica del valor b* de acuerdo con el sistema Cielab. Cuanto mayor sea el valor, más amarillento es el recubrimiento curado. Los resultados se recogen en la siguiente Tabla 1.

15 A4.3: dureza del péndulo

20 La formulación a ensayar se aplica sobre una bobina blanca con un espesor de 100 µm. El curado de la formulación se logra moviendo la muestra en una banda bajo de una lámpara de Hg (200 W/cm) a una velocidad de banda de 5 m/min. La dureza del péndulo (PH) en segundos de acuerdo con la norma König DIN 53157 se determina directamente después del curado y 72 h después de almacenar en una habitación con temperatura controlada a 22°C. Cuanto mayor sea el valor de pH, más reactivo es el compuesto fotoiniciador probado. Los resultados se recogen en la siguiente Tabla 1.

A4.4: Espesor máximo de la película curable

25 Las formulaciones se vierten en una tapa de una copa de polietileno, de modo que el espesor húmedo es de aproximadamente 2 mm y se cura con una lámpara de Hg de presión media dopada con galio de 200 W pasando las muestras en una banda bajo la lámpara con una velocidad de banda 5m/min. Luego, la capa curada se retira de la tapa y cualquier material no curado se elimina con acetona, se seca y se mide el espesor de la muestra.

Se determina el espesor máximo de la película curable bajo estas condiciones. Los resultados se recogen en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	Formulación 1	Formulación 2	Formulación 3	Formulación 4
A4.1; reactividad: velocidad de la banda [m/min]	20	30	70	45
A4.2: amarillamiento	2,2	2,2	2,3	3,2
b* directamente después del curado	2,1	1,7	2,2	2,7
b* después de 1 h				
b* después de 72 h	1,9	1,6	2,2	2,6
b* después de irradiación adicional	0,3	-0,3	0,3	-0,2
A4.3: dureza del péndulo [s]				
directamente después del curado	63	81	34	88
después de 72 h	73	80	21	87
A4.4: espesor máximo de la película curada [mm]	206	281	253	223

30

Ejemplo A5: Desempeño del fotoiniciador en una formulación de recubrimiento azul fotocurable que usa fenil-1-hidroxiciclohexilcetona como fotoiniciador (C) adicional

Se preparan las siguientes formulaciones fotocurables 5a-5c:

Formulación básica de recubrimiento azul:

35 20,0 g de triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA)

ES 2 720 726 T3

- 40,0 g de un poliéteracrilato modificado con amina (PO94F proporcionado por BASF)
- 30,0 g de un acrilato de poliéster (Laromer® PE9079, proporcionado por BASF SE)
- 0,2 g de un auxiliar de deslizamiento (EFKA® 3030, proporcionado por BASF SE)
- 0,8 g de auxiliar de humectación (EFKA® 7731, proporcionado por BASF SE)
- 5 5,0 g de Heliogen Blue 7110F (PB15: 4 pigmento azul, por BASF SE)
- 3,0 g de fenil-1-hidroxiclohexil cetona (Irgacure®184, proporcionado por BASF SE)

En la formulación básica se agregan las siguientes cantidades de fotoiniciador:

Formulación 5a: 0,5 g del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 6

Formulación 5b: 1,0 g del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 6

10 Formulación 5c: 1,5 g del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 6

A5.1: reactividad

15 La formulación a ensayar se aplica sobre una bobina blanca con un espesor de 25 µm. El curado de la formulación se logra moviendo la muestra en una banda debajo de una lámpara de Hg (120W/cm) seguido de una lámpara de Hg dopada con Ga (120 W/cm) con una velocidad definida. Se determina la velocidad más alta que se puede utilizar para curar completamente la formulación (prueba de la uña). Los resultados se recogen en la siguiente Tabla 2.

A5.2: Espesor máximo de película curable

20 Las formulaciones se vierten en una tapa de una copa de polietileno, de modo que el espesor húmedo es de aproximadamente 2 mm y se curan con una lámpara de Hg de presión media dopada con galio de 200 W pasando las muestras en una banda bajo la lámpara con una velocidad de banda 5 m/min. Luego, la capa curada se retira de la tapa y cualquier material no curado se elimina con acetona, se seca y se mide el espesor de la muestra.

Se determina el espesor máximo de la película curable bajo estas condiciones. Los resultados se recogen en la siguiente Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	Formulación 5a	Formulación 5b	Formulación 5c
A5.1; reactividad por velocidad de la banda [m/min]	50	70	90
A5.2: espesor máximo de película curada [µm]	175	220	215

25 **Ejemplo A6: Desempeño de fotoiniciador en una formulación de recubrimiento amarillo fotocurable utilizando fenil-1-hidroxiclohexilcetona como fotoiniciador (C) adicional**

Se preparan las siguientes formulaciones fotocurables 6a-6c:

Formulación básica de recubrimiento amarillo:

- 20,0 g de triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA)
- 30 40,0 g de un poliéteracrilato modificado con amina (PO94F proporcionado por BASF)
- 30,0 g de un acrilato de poliéster (Laromer® PE9079, proporcionado por BASF SE)
- 0,2 g de un auxiliar de deslizamiento (EFKA® 3030, proporcionado por BASF SE)
- 0,8 g de auxiliar de humectación (EFKA® 7731, proporcionado por BASF SE)
- 5,0 g de Paliotol Yellow L0962HD (PY 138, pigmento amarillo, por BASF SE)
- 35 3,0 g de fenil-1-hidroxiclohexil cetona (Irgacure®184, proporcionado por BASF SE)

A la formulación básica se añaden las siguientes cantidades de fotoiniciador:

Formulación 6a: 0,5 g del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 6

ES 2 720 726 T3

Formulación 6b: 1,0 g del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 6

Formulación 6c: 1,5 g del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 6

A6.1: reactividad

La evaluación de reactividad se realiza como se describe para A5.1. Los resultados se recogen en la siguiente Tabla 3.

A6.2: Espesor máximo de película curable

La evaluación del espesor máximo de la película curable se realiza como se describe para A5.21. Los resultados se recogen en la siguiente Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo	Formulación 6a	Formulación 6b	Formulación 6c
A6.1; reactividad por velocidad de la banda [m/min]	50	50	60
A6.2: espesor máximo de película curada [µm]	37	45	45

Ejemplo A7: Desempeño del fotoiniciador en una formulación de recubrimiento rojo fotocurable utilizando fenil-1-hidroxiclohexilcetona como fotoiniciador (C) adicional

Se preparan las siguientes formulaciones fotocurables 7a-7c:

Formulación básica de recubrimiento rojo:

- 20,0 g de triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA)
- 40,0 g de un poliéteracrilato modificado con amina (PO94F proporcionado por BASF)
- 30,0 g de un acrilato de poliéster (Laromer® PE9079, proporcionado por BASF SE)
- 0,2 g de un auxiliar de deslizamiento (EFKA® 3030, proporcionado por BASF SE)
- 0,8 g de auxiliar de humectación (EFKA® 7731, proporcionado por BASF SE)
- 5,0 g de Iragazin® Red L3670HD (PR₂54, pigmento rojo, proporcionado por BASF)
- 3,0 g de fenil-1-hidroxiclohexil cetona (Irgacure® 184, provisto por BASF SE)

A la formulación básica se agregan las siguientes cantidades de fotoiniciador:

Formulación 7a: 0,5 g del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 6

Formulación 7b: 1,0 g del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 6

Formulación 7c: 1,5 g del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 6

A7.1: reactividad

La evaluación de reactividad se realiza como se describe para A5.1. Los resultados se recogen en la siguiente Tabla 4.

A7.2: Espesor máximo de película curable

La evaluación del espesor máximo de la película curable se realiza como se describe para A5.21. Los resultados se recogen en la siguiente Tabla 4.

Tabla 4

Ejemplo	Formulación 6a	Formulación 6b	Formulación 6c
A7.1; reactividad por velocidad de la banda [m/min]	45	50	50
A7.2: espesor máximo de película curado [µm]	45	50	50

Ejemplo A8: desempeño de curado del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 6 solo y en combinación con fenil-1-hidrox ciclohexil cetona como fotoiniciador (C) adicional en una formulación fotocurable pigmentada blanca

5 Se preparan las siguientes formulaciones fotocurables 8a-8b:

Formulación de recubrimiento blanco básico

- 15,0 g de triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA)
- 35,3 g de un poliéteracrilato modificado con amina (PO94F proporcionado por BASF)
- 20,0 g de un acrilato de poliéster (Laromer® PE9079, proporcionado por BASF SE)
- 10 0,2 g de un auxiliar de deslizamiento (EFKA® 3030, proporcionado por BASF SE)
- 0,8 g de auxiliar de humectación (EFKA® 5220, proporcionado por BASF SE)
- 25,0 g de dióxido de titanio (TiO₂ CL 2310)

A la formulación básica se agregan las siguientes cantidades de fotoiniciador:

- 15 Formulación 8a: 1,0 g del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 6 y 3,0 g de fenil-1-hidrox ciclohexil cetona (Irgacure®184, proporcionado por BASF) como fotoiniciador (C) adicional
- Formulación 8b: 4,0 g del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 6

A8.1: reactividad

20 La evaluación de reactividad se realiza como se describe para A5.1. Los resultados se recogen en la siguiente Tabla 5.

A8.2: espesor máximo de la película curable

La evaluación del espesor máximo de la película curable se realiza como se describe para A5.2. Los resultados se recogen en la siguiente Tabla 5.

A8.3: Estabilidad durante el almacenamiento

25 Para verificar la estabilidad durante el almacenamiento de las formulaciones 8a y 8b listas para usar, las dos formulaciones se almacenan a 40°C durante 3 meses. Después de este tiempo se repiten las pruebas de evaluación A8.1 y A8.2. Los resultados se recogen en la siguiente Tabla 5.

Tabla 5

Ejemplo	Formulación 8a	Formulación 8b
A7.1; reactividad por velocidad de la cinta [m/min]	70	30
Después de 3 meses de almacenamiento a 40°C	70	35
A7.2: espesor máximo de película curada [µm]	210	175
Después de 3 meses de almacenamiento a 40°C	210	165

30 **Ejemplo A9: Desempeño del curado del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 6 en combinación con diferentes fotoiniciadores (C) adicionales en una formulación fotocurable pigmentada de blanco**

Se preparan las siguientes formulaciones 9a-9e fotocurables:

Formulación de recubrimiento blanco básico

- 80,3% en peso de un acrilato de epoxi (Laromer® LR₉₈/6, proporcionado por BASF SE)
- 35 0,2% en peso de un auxiliar de deslizamiento (EFKA® 3030, proporcionado por BASF SE)

0,5% en peso de auxiliar de humectación (EFKA® 5220, proporcionado por BASF SE)

15,0% en peso de dióxido de titanio (TiO₂ CL 2310)

A la formulación básica se agregan las siguientes cantidades de fotoiniciador:

- 5 Formulación 9a: 1,0% en peso del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 6 y 3,0% en peso de una α -hidroxicetona difuncional (Esacure® ONE, proporcionada por Lamberti Spa) como fotoiniciador (C) adicional
- 10 Formulación 9b: 1,0% en peso del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 6 y 3,0% en peso de 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propanona (Darocur® 1173, proporcionado por BASF SE) como fotoiniciador (C) adicional
- 15 Formulación 9c: 1,0% en peso del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 6 y 3,0% en peso de fenil-1-hidrox ciclohexilcetona (Irgacure® 184, proporcionado por BASF SE) como fotoiniciador (C) adicional
- Formulación 9d: 1,0% en peso del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 6 y 3,0% en peso α -oxo bencenoacetato de metilo (Darocur® MBF, proporcionado por BASF SE) como fotoiniciador (C) adicional
- Formulación 9e: 1,0% en peso del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 6 y 3,0% en peso de 2-hidroxi-1-[4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil]-2-metil-propan-1-ona (Irgacure® 127, proporcionado por BASF SE) como fotoiniciador (C) adicional

A9.1: reactividad

- 20 La formulación a ensayar se aplica sobre una bobina blanca con un espesor húmedo de 100 μ m. El curado de la formulación se logra moviendo la muestra en una banda bajo una lámpara de Hg (200 W/cm) a una velocidad definida. La velocidad más alta que se puede usar para curar completamente la formulación está determinada por el rasguño de la uña. Los resultados se recogen en la siguiente Tabla 6.

A9.2: dureza del péndulo

- 25 La formulación a ensayar se aplica sobre una bobina blanca con un espesor de 100 μ m. El curado de la formulación se logra moviendo la muestra en una banda bajo una lámpara de Hg (120 W/cm) a una velocidad de banda de 5 m/min. La dureza del péndulo (PH) en segundos de acuerdo con la norma König DIN 53157 se determina después de > 24 horas de almacenamiento en una habitación con temperatura controlada a 22°C. Cuanto mayor sea el valor de pH, más reactivo es el compuesto fotoiniciador probado. Los resultados se recogen en la siguiente Tabla 6.

30

Tabla 6

Ejemplo	Formulación 9a	Formulación 9b	Formulación 9c	Formulación 9d	Formulación 9e
A9.1; reactividad por velocidad de la banda [m/min]	35	42,5	30	60	40
A9.2: dureza del péndulo [s]	86	73	76	59	76

Ejemplo A10: Desempeño de curado del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 6 en formulaciones clara y blanca en agua fotocurables

- 35 Se preparan las formulaciones 10a-10b claras en agua mezclando:

Formulación 10a:

100,0 g de una dispersión de acrilato de uretano en agua (Laromer® WA 9057, proporcionado por BASF SE)

ES 2 720 726 T3

0,5 g de un modificador de reología (DSX 1550 5% en agua, proporcionado por BASF SE)

1,0 g del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 6

Formulación 10b:

5 100,0 g de un acrilato de poliéster emulsionable en agua (Laromer® PE 22 WN, proporcionado por BASF SE)

0,5 g de un modificador de reología (DSX 1550 al 5% en agua, proporcionado por BASF SE)

1,0 g del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 6

Se preparan las formulaciones blancas 10c-10d en agua mezclando:

Formulación 10c:

10 100,0 g de una dispersión de acrilato de uretano en agua (Laromer® WA 9057, proporcionado por BASF SE)

0,5 g de un modificador de reología (DSX 1550 5% en agua, proporcionado por BASF SE)

12,7 g de una dispersión acuosa de pigmento de dióxido de titanio (Luconyl® NG blanco 0022, proporcionado por BASF SE)

15 1,0 g del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 6

1,2 g de una mezcla de fotoiniciador de fenil-1-hidroxyciclohexil cetona y benzofenona en la relación 1: 1 (Irgacure® 500, proporcionado por BASF SE)

Formulación 10d:

20 100,0 g de un acrilato de poliéster emulsionable en agua (Laromer® PE 22 WN, proporcionado por BASF SE)

0,5 g de un modificador de reología (DSX 1550 al 5% en agua, proporcionado por BASF SE)

12,7 g de una dispersión acuosa de pigmento de dióxido de titanio (Luconyl® NG blanco 0022, proporcionado por BASF SE)

1,0 g del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 6

25 1,2 g de una mezcla de fotoiniciador de fenil-1-hidroxyciclohexilcetona y benzofenona en la relación 1:1 (Irgacure® 500, proporcionado por BASF SE)

A10.1: reactividad

30 La formulación a ensayar se aplica sobre paneles de bobina de aluminio blanco con un espesor húmedo de 100 µm. Los paneles se secan luego a 50°C durante 10 min. El curado de la formulación se logra moviendo la muestra en una banda bajo dos lámparas de Hg (120 W/cm) con una velocidad de banda de 5 m/min. La reactividad (hasta curado) se mide por la dureza del péndulo (PH) en segundos de acuerdo con la norma König DIN 53157, determinada después de almacenar durante la noche a temperatura ambiente. Cuanto mayor sea el valor de pH, más reactivo es el compuesto fotoiniciador probado.

35 Alternativamente, el curado también se mide utilizando la prueba de doble frotamiento con acetona, donde se frota una bola de algodón empapada en acetona hasta que se retira el recubrimiento. Cuanto mayor sea el número de frotamientos dobles antes de remover el recubrimiento, mejor será la eficiencia de curado del fotoiniciador.

Los resultados se recogen en la siguiente Tabla 7.

Tabla 7

Ejemplo	Formulación 11a clara	Formulación 11b clara	Formulación 11c blanca	Formulación 11d blanca
A10.1: reactividad; dureza del péndulo [s]	-	-	71	84

A10.2: reactividad; frotamiento	> 200	> 200	99	> 200
dobles con acetona después de curado después de 3 días	> 200	> 200	> 200	> 200

Ejemplo A11: Desempeño de curado del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 3 en una formulación pigmentada blanca en agua fotocurable

Se prepara una pasta de pigmento blanco en agua mezclando los siguientes ingredientes:

- 5 48,2% en peso de agua
- 6,0% en peso de un aditivo humectante y dispersante (Disperbyk® 190, proporcionado por BYK)
- 1,0% en peso de un desespumante (Dehydran® 1620, proporcionado por BYK)
- 0,8% en peso de una sílice pirógena hidrofílica (Aerosil® 200, proporcionada por Evonik),
- 10 150,0% en peso de un pigmento blanco de dióxido de titanio para sistemas en agua (Kronos® 2310, proporcionado por Kronos)

Esta pasta de pigmento se utiliza para la preparación de la siguiente laca blanca en agua:

- 256,0% en peso de una dispersión de poliuretano curable por UV en agua (Bayhydrol® UV XP 2629, proporcionada por Bayer)
- 40,0% en peso de butilglicol/agua 1:1
- 15 2,4% en peso de un antiespumante (BYK® 024, proporcionado por BYK)
- 4,0% en peso de un surfactante (BYK® 346, proporcionado por BYK)
- 0,8% en peso de un aditivo de superficie (BYK® 332, proporcionado por BYK)
- 176,0% en peso de la pasta de pigmento blanco como se describió anteriormente
- 52,8% en peso de agua
- 20 1,0% en peso del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 3

Los siguientes ensayos se realizan con muestras de la formulación (a) directamente después de la preparación de la formulación (b) después de 4 semanas de almacenamiento de la formulación y (c) después de 12 semanas de almacenamiento de la formulación.

A 11.1: reactividad

- 25 La formulación a ensayar se aplica sobre una bobina de paneles de aluminio previamente recubiertos de color blanco con un espesor húmedo de 100 µm. Los paneles se secan luego a 50°C durante 10 min. El curado de la formulación se logra moviendo la muestra en una banda bajo dos lámparas de Hg (100 W/cm) con una velocidad de banda de 10 m/min. Se determina la dureza del péndulo (PH) en segundos de acuerdo con la norma König DIN 53157. Cuanto más alto sea el valor de PH, más reactivo es el compuesto fotoiniciador probado. Los resultados se recogen en la Tabla 8.

30 A11.2: brillo

Las muestras se preparan y curan como se describe en A10.1.

El brillo se mide a 20°C. Los resultados se recogen en la siguiente Tabla 8.

Tabla 8

Ejemplo A10.1: dureza del péndulo [s]	
inmediatamente después de la preparación	165
después de 4 semanas de almacenamiento	185
después de 12 semanas de almacenamiento	170

ES 2 720 726 T3

Ejemplo A11.2: Brillo (GLU)	
inmediatamente después de la preparación	52
después de 4 semanas de almacenamiento	78
después de 12 semanas de almacenamiento	81

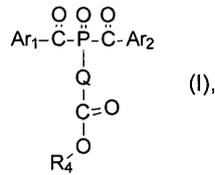
REIVINDICACIONES

1. Una composición fotopolimerizable que comprende:

(A) al menos un compuesto fotopolimerizable etilénicamente insaturado monomérico u oligomérico, y

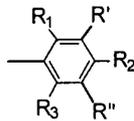
(B) al menos una mezcla fotoiniciadora líquida que comprende los componentes:

5 (a) un compuesto de fórmula (I)



en el que

Ar₁ y Ar₂ independientemente uno del otro son



10 o naftilo que está no sustituido o sustituido una o más veces con R₁, R₂, R₃ o R';

R₁ y R₃, independientemente uno del otro, son alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o halógeno;

R₂ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, halógeno, alcoxi C₁-C₄ o alcoxi C₂-C₂₀ que está interrumpido por uno o más O;

Q es alquileno C₁-C₄;

R₄ es metilo o etilo;

15 R' y R'' independientemente uno de otro son hidrógeno o PG-Y-R'''- X-;

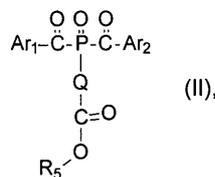
PG es un grupo polimerizable o metilo o etilo;

Y es un enlace directo, O o S;

X es un enlace directo, O o S;

R''' es un enlace directo, alquileno C₁-C₂₀ o alquileno C₂-C₂₀ que está interrumpido por uno o más O;

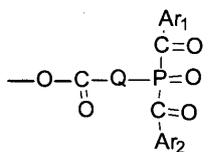
20 (b) uno o más compuestos de la fórmula (II)



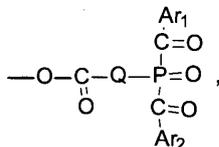
en la que

Ar₁, Ar₂ y Q son como se definieron anteriormente, y

R₅ es alquilo C₃-C₃₀ que está no sustituido o sustituido por uno o más de los grupos seleccionados de OH y

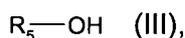


o R₅ es alquilo C₂-C₂₈ que está interrumpido por uno o más O o cicloalquileo C₃-C₈ y en el que dicho alquilo C₂-C₂₈ interrumpido por uno o más O o cicloalquileo C₃-C₈ no está sustituido o está sustituido por uno o más de los grupos seleccionados de OH y



5 y

(c) opcionalmente un compuesto de la fórmula (III)



en el que R₅ es como se definió anteriormente.

10 2. La composición fotopolimerizable de acuerdo con la reivindicación 1, en la que en la mezcla fotoiniciadora líquida (B) 0,1-25% en peso de componente (a), 75-99,9% en peso de componente (b) y 0-25% en peso del componente (c) están presentes.

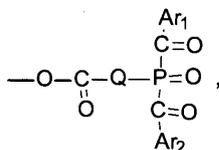
3. La composición fotopolimerizable de acuerdo con la reivindicación 1, en la que los compuestos de fórmula (I), (II) y (III)

R₁, R₂ y R₃ son alquilo C₁-C₄;

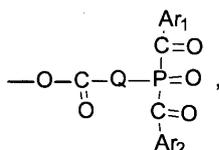
15 R 'y R" son hidrógeno;

Q es metileno, y

R₅ es alquilo C₃-C₃₀ que está no sustituido o sustituido por



20 o R₅ es alquilo C₂-C₂₈ que está interrumpido por cicloalquileo C₃-C₈, en el que dicho alquilo C₂-C₂₈ interrumpido por cicloalquileo C₃-C₈ está sustituido por



4. La composición fotopolimerizable de acuerdo con la reivindicación 1, además de los componentes (a), (b) y opcionalmente (c), que comprende un fotoiniciador (C) adicional.

25 5. Una composición fotopolimerizable de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además de los componentes (A) y (B) al menos un componente adicional seleccionado del fotoiniciador (C) y otros aditivos (D) habituales.

6. Una composición fotopolimerizable de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el fotoiniciador (C) adicional se selecciona del grupo que consiste en alfa-hidroxicetonas, benzofenona, compuestos de benzofenona sustituidos, bencildimetilcetal, compuestos de fenilgloxilato y compuestos de alfa-amino-cetona.

30 7. Una composición fotopolimerizable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que comprende 0,05 a 15% en peso, preferiblemente 0,1 a 5% en peso, de la mezcla líquida de fotoiniciador (B) o los fotoiniciadores (B) + (C), con base en la composición.

8. Uso de la mezcla fotoiniciadora líquida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4 como fotoiniciador para la fotopolimerización de composiciones que comprenden compuestos monoméricos u oligoméricos que contienen dobles enlaces etilénicamente insaturados.

35 9. Un proceso para la fotopolimerización de compuestos monoméricos, oligoméricos o poliméricos que contienen al menos un doble enlace etilénicamente insaturado, que comprende agregar a los compuestos mencionados

anteriormente una mezcla líquida de fotoiniciador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4 e irradiar la composición resultante con radiación electromagnética.

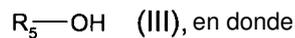
5 10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9 para producir recubrimientos, tintas de impresión, planchas de impresión, adhesivos, composiciones dentales, recubrimientos de gel, fotorresistencias para electrónica, para encapsular componentes eléctricos y electrónicos, para producir materiales de registro magnético, para producir piezas micromecánicas, guías de onda, interruptores ópticos, máscaras de recubrimiento, máscaras de grabado, sistemas de prueba de color, recubrimientos de cable de fibra de vidrio, plantillas de serigrafía, para producir objetos tridimensionales mediante un prototipado rápido o una tecnología de fabricación aditiva con base en un proceso de inyección fotolitográfica o de polímero con materiales curables por luz, para producir material de grabación de imágenes, para grabación holográfica, para producir circuitos microelectrónicos o para producir materiales de decoloración.

11. Un sustrato recubierto que está recubierto en al menos una superficie con la composición fotopolimerizable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4 e irradiado con radiación electromagnética.

15 12. Una composición polimerizada o entrecruzada obtenida curando una composición fotopolimerizable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4.

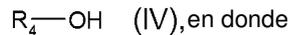
13. Un proceso para la preparación de una mezcla fotoiniciadora líquida como se define en la reivindicación 1, haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (I), como se define en la reivindicación 1.

con un alcohol de fórmula (III)



20 R_5 es como se define en la reivindicación 1,

en presencia de un catalizador y medios para remover el alcohol de fórmula (IV) que se forma durante la reacción



R_4 es metilo o etilo.