

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 738 849**

51 Int. Cl.:

C07F 9/30	(2006.01)
C07F 9/32	(2006.01)
C07F 9/34	(2006.01)
C07F 9/36	(2006.01)
C08F 2/50	(2006.01)
G03F 7/029	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2013 PCT/EP2013/076707**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14095724**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2013 E 13805403 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 2935289**

54 Título: **Derivados de ácido bisacilfosfínico, su preparación y su uso como fotoiniciadores**

30 Prioridad:

19.12.2012 US 201261739016 P
19.12.2012 EP 12197968

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.01.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MÜLLER, GEORGINA;
GRÜTZMACHER, HANSJÖRG y
DIETLIKER, KURT

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 738 849 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

Derivados de ácido bisacilfosfínico, su preparación y su uso como fotoiniciadores

5 La presente invención se refiere a nuevos fotoiniciadores derivados del ácido bisacilfosfínico, la preparación y el uso de dichos compuestos.

10 Los óxidos de mono y bisacilfosfina son una clase importante de fotoiniciadores que encuentran un uso generalizado en muchas aplicaciones. Los compuestos fotoiniciadores de óxido de bisacilfosfina se describen por ejemplo en el documento US4737593.

15 La mayoría de los fotoiniciadores de óxido de mono y bisacilfosfina conocidos en la actualidad son óxidos de fosfina que llevan, además de grupos acilo, uno o dos sustituyentes de carbono en el átomo de fósforo. La selección de este patrón de sustitución se debe al buen rendimiento de estos compuestos como fotoiniciadores, pero también al acceso sintético relativamente fácil a dichos compuestos, que se obtienen principalmente usando derivados de aril o alquilfosfinas como materiales de partida.

20 También se ha informado de compuestos de óxido de acilfosfina que llevan uno o dos sustituyentes heteroátomos además de uno o dos sustituyentes acilo en el fósforo, para su uso como fotoiniciadores.

25 El uso de óxidos de monoacilfosfina sustituidos con P-alcoxi se ha reivindicado en el documento US4710523. Este documento describe la síntesis de los óxidos de monoacilfosfina que llevan un sustituyente alcoxi en el fósforo (ésteres de ácido monoacilfosfínico). Estos compuestos se obtienen mediante una reacción de *Arbusov* de un cloruro de acilo con un éster de ácido fosfinoso adecuado.

Mediante una reacción similar que usa diéster del ácido fosfonoso en vez de un éster del ácido fosfinoso, están disponibles los derivados de ésteres de ácido monoacilfosfínico correspondientes que llevan dos sustituyentes alcoxi en el fósforo, tal como se describe en la misma solicitud de patente.

30 Los derivados de ácido monoacilfosfínico y ácido monoacilfosfónico correspondientes y sus sales de metal o amonio respectivas se describen como fotoiniciadores en el documento US4719297. La misma solicitud también reivindica amidas de ácido monoacilfosfínico para su uso como fotoiniciador.

35 En el documento US5096935 se reivindica un tipo estructural particular de derivados del éster de ácido monoacilfosfínico. En estas estructuras el grupo aril éster está unido a un sustituyente P-arilo que forma un sistema policíclico (10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno, DOPO). Las sales metálicas del ácido acil (hidroxibifenilo) fosfínico se obtienen por hidrólisis alcalina de estos compuestos y también se reivindican como fotoiniciadores en el documento US5407969.

40 El acceso relativamente fácil a los derivados de ácido monoacilfosfínico mediante una reacción de *Arbusov* seguida de desalquilación y las numerosas posibilidades para transformar aún más el ácido libre en otros derivados que poseen propiedades específicas, tales como por ejemplo el cloruro de ácido correspondiente, dan como resultado la síntesis de diversos distintos derivados de ácido monoacilfosfínico y ácido monoacilfosfónico (documento US7511084). Si el ácido fosfínico se transforma en una especie reactiva mediante la introducción de un grupo saliente, hay más derivados disponibles. Como ejemplo, la reacción con dioles da derivados bifuncionales del ácido monoacilfosfínico y con aminas primaria o secundaria se obtiene amida del ácido monoacilfosfínico (documento WO2003068785).

50 La modificación adecuada del ácido libre permite la síntesis de los fotoiniciadores poliméricos polimerizables que contienen derivados de ácido monoacilfosfínico como compuestos fotoactivos (documento WO2010133381). Los ésteres de sililoxi reivindicados en el documento US5210110 se obtienen bien mediante transesterificación del derivado del éster de ácido monoacilfosfínico y monoacilfosfónico o bien mediante reacción de *Arbusov* con una tris(trialquilsilil) fosfina. En el documento US7976148 se reivindican ésteres de poli(etilenglicol) como fotoiniciadores compatibles con agua para tintas de inyección de tinta a base de agua.

55 En contraste con los derivados de ácido monoacilfosfínico, hasta el momento solamente se conocen muy pocos derivados de ácido bisacilfosfínico. Esto se debe en particular al hecho de que estos compuestos no pueden prepararse mediante un protocolo sintético simple tal como la reacción de *Arbusov* analizada anteriormente. De hecho, hasta el momento solamente se han publicado muy pocos accesos sintéticos a dichos compuestos.

60 El uso de un éster arílico del ácido bisacilfosfínico, por ejemplo óxido de bis(2,6-diclorobenzoil)-(4-butilfenoxi)-fosfina, como fotoiniciador en aplicaciones dentales se ha descrito en el documento US7097456.

65 Los derivados del éster de ácido bisacilfosfínico, en particular las estructuras que llevan un grupo reactivo o copolimerizable en el resto éster, se han descrito de forma genérica en el documento WO03068785 (BASF). Sin embargo, no se da ningún ejemplo ni se describe un acceso sintético a dichos compuestos.

Recientemente se han reivindicado óxidos de bisacilfosfina sustituidos con P-alcoxi o P-ariloxi en forma de fotoiniciadores líquidos de óxido de bisacilfosfina en el documento WO2012012067. Los compuestos se obtienen mediante acilación de un hidrogenofosfito de dialquilo, seguido de una secuencia de reacción de acilación catalizada con bromuro de cinc/desalquilación. Las duras condiciones de reacción limitan la utilidad de este enfoque a la síntesis de derivados de O-alquilo u O-arilo estructuralmente simples.

Aunque los óxidos de monoacil diarilfosfina y los óxidos de bisacilarilfosfina son fotoiniciadores versátiles para muchas aplicaciones, el uso de estos compuestos tiene algunas limitaciones. Por ejemplo, es bien conocido que los óxidos tanto de mono como de bisacilfosfina tienen una estabilidad química limitada en presencia de nucleófilos como aminas (Baxter, J E.; Davidson, R. S., Hageman, H. J., Hakvoort, G. T. M. Overeem, T. Polymer 1988, 29, 1575) o en solución acuosa básica. Esta inestabilidad química limita el uso de esta clase de fotoiniciadores a formulaciones que no contienen dichos compuestos nucleófilos y excluye, por ejemplo, el uso de co iniciadores de amina frecuentemente añadidos en una formulación curable por radiación para superar la inhibición del oxígeno o el uso de aglutinantes de acrilato modificados por amina.

Además el experto en la técnica sabe bien que los óxidos de bisacilfosfina en particular son difíciles de disolver e incorporar a determinadas formulaciones. Por lo tanto, la preparación de formulaciones curables por radiación que contienen estos fotoiniciadores es, a menudo, un proceso tedioso, que requiere de un largo periodo de tiempo y/o elevadas temperaturas para incorporar de manera homogénea los fotoiniciadores en la formulación. De forma análoga, la mayoría de los óxidos de bisacilfosfina conocidos son apenas y totalmente incompatibles con un entorno acuoso como el que se usa en las formulaciones basadas en agua. Una excepción es el producto comercial Irgacure® 819 DW que es una dispersión de óxido de (2,4,6-trimetilbenzoi)-fenil fosfina (Irgacure® 819) en agua. Sin embargo, el uso de agentes es inaceptable en toda la solicitud.

Estas limitaciones se deben principalmente a las variaciones estructurales limitadas de los fotoiniciadores de óxido de bisacilfosfina que están disponibles mediante un acceso sintético sencillo. De hecho la mayoría de las estructuras de óxido de bisacilfosfina conocidas hasta hoy tienen un sustituyente arilo o alquilo sustituido o sin sustituir en el átomo de fósforo. Las variaciones estructurales de estos sustituyentes están limitadas a aquellas funcionalidades que son compatibles con el proceso sintético.

Se han reportado intentos para superar estas limitaciones. Como ejemplo, la introducción de sustituyentes adecuados en los restos aroilo permite la preparación de óxidos de bisacilfosfina con solubilidad mejorada de buena compatibilidad con formulaciones acuosas (documento US7714034). Sin embargo, la introducción de estos sustituyentes requiere una síntesis multietapa de cloruros de aroilo adecuados usados en la síntesis de estos óxidos de bisacilfosfina. La complejidad del proceso y el coste adicional creado hacen que este enfoque no sea atractivo para la mayoría de las aplicaciones.

Otro enfoque que permite la introducción de distintos sustituyentes en el átomo de fósforo se ha informado en el documento WO2006056541. Puede introducirse una amplia variedad de sustituyentes mediante la alquilación de un derivado bis (acil)fosfuro intermedio con un agente de alquilación adecuado, seguido de oxidación de la bis(acil)fosfina al óxido de bisacilfosfina correspondiente. Los compuestos obtenidos pueden usarse tal cual como fotoiniciadores o pueden modificarse más para obtener derivados con propiedades adecuadas. Aunque la síntesis informada en esta solicitud es fácil y directa, se limita a óxidos de fosfina que llevan sustituyentes de carbono en el átomo de fósforo. Aunque pueden obtenerse compuestos con propiedades mejoradas en cuanto a solubilidad e incorporación a las formulaciones, otras propiedades tales como estabilidad frente al ataque nucleófilo se mantiene en el nivel típico para los óxidos de bis(acil)fosfina sustituidos con P-arilo o P-alquilo. Aunque en el documento WO2012012067 se reivindica la preparación de fotoiniciadores líquidos de óxido del éster de ácido bisacilfosfínico, es deseable, con respecto a las limitaciones mencionadas anteriormente en cuanto a solubilidad y la capacidad de incorporación, es muy deseable un enfoque más flexible que permita un ajuste fino de las propiedades de la solicitud. Esto es especialmente cierto en vista del hecho de que el documento WO 2012012067 divulga solamente óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-n-butoxi fosfina, sin embargo los compuestos de esta clase que llevan cadenas alquílicas pequeñas o medianas, tales como, por ejemplo, un grupo etilo o hexilo, son compuestos sólidos y no líquidos. Además este enfoque no da un acceso simple a los ácidos bisacilfosfínicos correspondientes o a sus sales de metal o amonio que se espera sean útiles como fotoiniciadores con una solubilidad/compatibilidad elevada con sistemas acuosos.

Como se ha analizado anteriormente, los ácidos monoacilfosfínico y fosfónico pueden prepararse con facilidad y están disponibles compuestos que poseen una amplia variedad de propiedades, incluyendo por ejemplo compuestos líquidos o solubles en agua.

Sin embargo, el experto en la técnica sabe bien que los óxidos de mono y bisacilfosfina difieren en sus propiedades de aplicación. El hecho de que el espectro de absorción de los óxidos de monoacilfosfina se desplace por el azul en comparación con el espectro de absorción de los óxidos de bisacilfosfina puede ser ventajosos en determinadas aplicaciones, por ejemplo para el curado de las lacas pigmentadas de blanco en las que los óxidos de monoacilfosfina normalmente producen un amarilleamiento menor tras el curado que los fotoiniciadores de óxido de

bisacilfosfina. Por otro lado, los fotoiniciadores de óxido de bisacilfosfina normalmente proporcionan una eficacia de curado mayor que los óxidos de monoacilfosfina, debido a que esta clase de fotoiniciadores puede proporcionar cuatro radicales iniciadores tras la irradiación, mientras que los óxidos de monoacilfosfina solamente proporcionan dos radicales iniciadores. Por lo tanto, para algunas aplicaciones tales como, por ejemplo, el curado de formulaciones pigmentadas en blanco, sería deseable combinar la absorción que se desplaza al espectro azul de los óxidos de monoacilfosfina con la elevada eficacia de curado de los óxidos de bisacilfosfina.

Para otras aplicaciones en las que es crucial el uso de la luz cercana a la parte visible del espectro, tales como, por ejemplo, las lámparas LED que emiten luz azul, el espectro de absorción que se desplaza más al rojo de los óxidos de bisacilfosfina es ventajoso en comparación con el de los óxidos de monoacilfosfina debido a mejor uso de la luz. Para dichas aplicaciones sería deseable tener fotoiniciadores de óxido de bisacilfosfina con un espectro de absorción que se desplaza aún más al rojo.

Por lo tanto, queda claro que en muchas aplicaciones los derivados de óxido de bisacilfosfina no pueden sustituirse por los derivados de monoacilo más fácilmente accesibles, debido a las propiedades de aplicación diferentes que incluyen el rendimiento de curado más bajo de estos últimos.

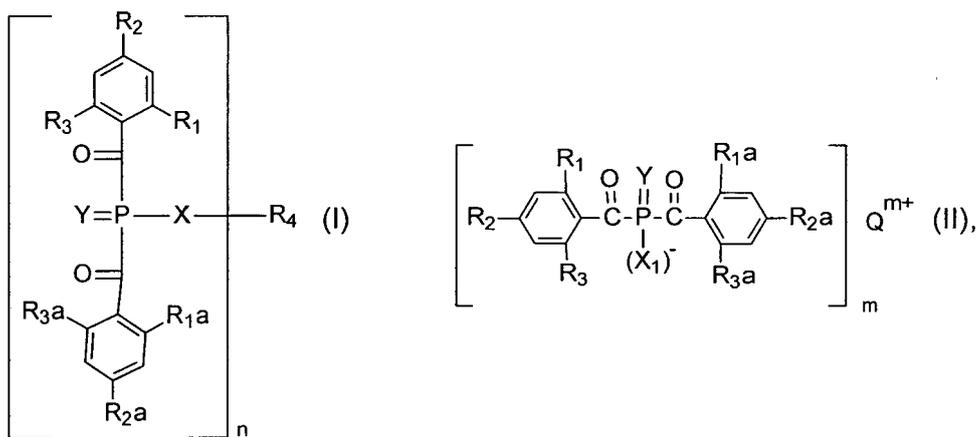
Es altamente deseable tener un acceso simple y directo a una amplia variedad de derivados de ácido de bisacilfosfínico sustituidos diferencialmente, como es el caso de los derivados de ácido monoacilfosfínico. Además, es altamente deseable introducir otros sustituyentes de heteroátomo distintos del oxígeno reivindicado en el documento WO 2012012067 en fósforo, dado que se espera que el heteroátomo tenga una influencia significativa en las propiedades de curado que incluyen el espectro de absorción y otras características de aplicación de los fotoiniciadores correspondientes. El documento WO 2013/020469 A1 se refiere a materiales polimerizados por radicales libres de radiación de luz UV, en particular a un compuesto de éster fosfonato de bis-fosfonilo, un método de preparación del mismo, un uso del mismo como fotoiniciador para un sistema compuesto insaturado que contiene alqueno para realizar polimerización y curado por radicales libres por luz UV y un sistema de material y curado por polimerización por radicales libres por luz UV que contiene el compuesto. G. Keglevich *et al.*, Heteroatom Chemistry, vol. 21, n. 4, 2010, páginas 271 a 277 describe óxidos 1-alcoxi- y 1-amino-3-fosfoleno ópticamente activos que se sintetizaron mediante la reacción del óxido 1-cloro-3-fosfoleno correspondiente con (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentol y (S)-(-)- α -feniletilamina. Y. Mu *et al.*, Bioorganic & Medicinal Chemistry, vol. 5, n.º 7, 1997, páginas 1327 a 1337 describe el diseño y la síntesis de haptenos basados en fosfonatos racémicos y quirales para la introducción de anticuerpos catalíticos de aldolasa. El documento US 2002/107413 A1 divulga monoacilarilfosfinas organometálicas, su preparación y su uso como materiales de partida para la preparación de acilfosfinas, óxidos de acilfosfina o sulfuros de acilfosfina. El documento US 2012/115963 A1 divulga un proceso para la preparación de una nanopartícula polimérica mediante una polimerización de emulsión fotoinducida que incluye preparar una emulsión que comprende al menos un surfactante, una fase dispersa y una fase continua. La fase dispersa comprende al menos un monómero polimerizable y la fase continua comprende agua y al menos un fotoiniciador. El al menos un monómero polimerizable se polimeriza mediante exposición de la emulsión a una radiación electromagnética que tiene una longitud de onda tal para inducir una generación de radicales a partir del al menos un fotoiniciador.

Por lo tanto existe una necesidad de nuevos protocolos sintéticos que permitan el acceso a derivados de ácido bisacilfosfínico. La expresión "derivados de ácido bisacilfosfínico" como se usa en el presente documento incluye ácido bisacilfosfínico y sus sales, ésteres de ácido bisacilfosfínico, amida de ácido bisacilfosfínico, tioésteres de ácido bisacilfosfínico y similares. De forma análoga la expresión "derivados de ácido bisacilfosfínico" como se usa en el presente documento también incluyen los correspondientes derivados de ácido bisaciltiofosfínico, derivados de tioácido bisacilfosfínico o derivados de tioácido bisaciltiofosfínico.

Se espera que dichos compuestos sean fotoiniciadores eficaces por sí mismos o que pueden usarse como bloques de construcción fácilmente accesibles para el futuro diseño de especies fotoiniciadoras. La transformación posterior permite introducir otras propiedades, tales como, por ejemplo, alta compatibilidad con un entorno muy polar (por ejemplo agua) o muy poco polar (por ejemplo, silanos), propiedades de baja volatilidad, pocos materiales extraíbles o baja migración. Los compuestos iónicos que poseen determinados tipos de contraiones, bien conocidos por el experto en la técnica, pueden proporcionar las propiedades características de los líquidos iónicos, lo que puede ser ventajoso para el manejo y ciertas aplicaciones.

Por lo tanto, el propósito de la presente solicitud de patente es proporcionar un acceso sintético simple y directo a dichos compuestos, su uso como fotoiniciadores y como bloques de construcción para el futuro diseño de fotoiniciadores multifuncionales o correactivos.

En un primer aspecto, la presente invención está dirigida a compuestos de óxido de bisacilfosfina o de sulfuro de bisacilfosfina compuestos de fórmula (I) o (II)



en donde

R₁, R₂, R₃, R_{1a}, R_{2a} y R_{3a} independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o halógeno;

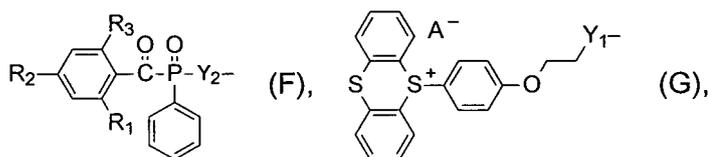
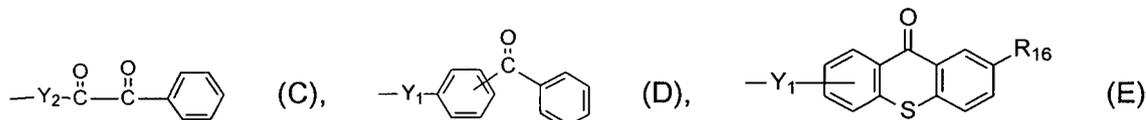
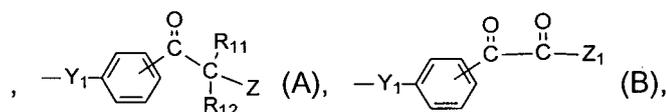
X es O, NR₅ o S; o, si R₄ es Cl, F o Br, X es un enlace directo;

Y es O o S;

n es 1 o 2;

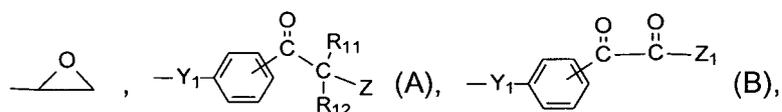
R₄, si n es 1 y X es NR₅ o S es

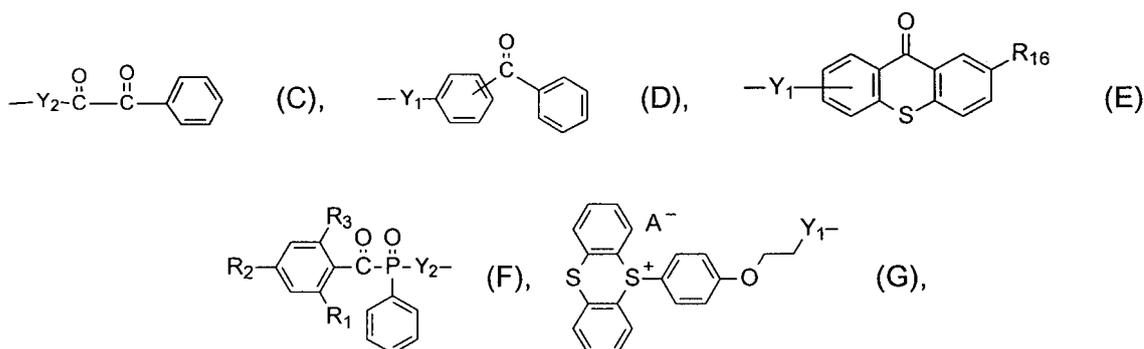
hidrógeno, (CO)R₆, (CO)OR₆, (CO)NR₅R₆, (SO₂)-R₆, [Si(R₇)(R₈)]_o-Si(R₇)(R₈)(R₉), [Si(R₇)(R₈)-O]_o-Si(R₇)(R₈)(R₉)alquilo C₁-C₂₈, sustituido con uno o más sustituyentes *seleccionados entre el grupo que consiste en* OH, haluro, [Si(R₇)(R₈)]_o-Si(R₇)(R₈)(R₉), [Si(R₇)(R₈)-O]_o-Si(R₇)(R₈)(R₉), N(R₅)₂,



propenoiloxi, 2-metilpropenoiloxi, cicloalquilo C₃-C₁₂ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH, cicloalquilo C₃-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, NR₅ o S y cuyo cicloalquilo C₃-C₁₂

interrumpido está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH, y arilo C₆-C₁₄ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH; alquilo C₂-C₂₈ que está interrumpido por uno o más O, NR₅, S, (CO), (CO)O o SO₂; en donde dicho alquilo C₂-C₂₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más sustituyentes *seleccionados entre el grupo que consiste en* OH, haluro, arilo C₆-C₁₄, [Si(R₇)(R₈)]_o-Si(R₇)(R₈)(R₉), [Si(R₇)(R₈)-O]_o-Si(R₇)(R₈)(R₉) N(R₅)₂,





propenoiloxi, 2-metilpropenoiloxi, cicloalquilo C₃-C₁₂ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH, cicloalquilo C₃-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, NR₅ o S y cuyo cicloalquilo C₃-C₁₂ interrumpido está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH,

y arilo C₆-C₁₄ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH; o R₄, si n es 1 y X es NR₅ o S, es arilo C₆-C₁₀ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₂-C₂₀ que está interrumpido por uno o más O, alcoxi C₁-C₁₂ o por OH;

o R₄ si n es 1 y X es NR₅, junto con R₅ y el átomo N forma un anillo de 5 o 6 miembros saturado que está sin interrumpir o interrumpido por O o NR₅ y cuyo anillo sin interrumpir o interrumpido por uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH;

o R₄, si n es 1 y X es O, es hidrógeno o alquilo C₂-C₂₈ que está interrumpido por uno o más O que tienen la unidad estructural $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_y\text{-CH}_3$ con y = 1-9, con la condición de que y no sea 1,

o R₄ si n es 1 es Cl, F o Br, con la condición de que X sea un enlace directo;

R₄, si n = 2 y X es NR₅ o S, es

alquileo C₁-C₁₈ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alqueno C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo o por naftilo, alquileo C₂-C₁₈ interrumpido por uno o más O, NR₅, S, (CO), O(CO)O, (NH)(CO)O, O(CO)(NH), O(CO) o (CO)O cuyo alquileo C₂-C₁₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alqueno C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo, naftilo o por hidroxialquilo C₁-C₈,

alquileo C₂-C₁₈ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH, alqueno C₂-C₁₈ que está interrumpido por uno o más O o NR₅ cuyo alqueno C₂-C₁₈ está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH,

cicloalquileo C₅-C₈ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alqueno C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo, naftilo o por hidroxialquilo C₁-C₈, cicloalquileo C₅-C₈ que está interrumpido por uno o más O o NR₅ cuyo cicloalquileo C₅-C₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH,

arileno C₆-C₁₀ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alqueno C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo, naftilo o por hidroxialquilo C₁-C₈;

o R₄, si n = 2 y X es NR₅ o S, es (CO)R₁₀(CO); (CO)O-R₁₀-O(CO); (CO)NR₅-R₁₀-NR₅(CO), [Si(R₇)(R₈)]_p; [Si(R₇)(R₈)-O]_p;

o R₄, si n = 2 y X es NR₅ o S, es alquileo C₁₀-C₅₀ que está interrumpido por uno o más grupos *seleccionados entre el grupo que consiste en* O, (CO), NR₅ y NR₁₇, cuyo alquileo C₁₀-C₅₀ interrumpido está sustituido con uno o más OH; o R₄, si n es 2 y X es O, es alquileo C₂-C₁₈ interrumpido por uno o más O que tienen la unidad estructural $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_y\text{-}$, $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_y\text{-CH}_2\text{-}$, donde y = 1-9 o $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$; A es PF₆, SbF₆, AsF₆ o B(C₆F₅)₄;

R₅ es hidrógeno, (CO)R₆, fenilo, alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₂-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, en donde dicho alquilo C₁-C₁₂ o alquilo C₂-C₁₂ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más cicloalquilo C₃-C₇, OH o por NCO, cicloalquilo C₃-C₁₂ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, OH o por NCO;

R₆ es alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₂-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, en donde dicho alquilo C₁-C₁₂ o alquilo C₂-C₁₂ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más cicloalquilo C₃-C₇, OH, NCO o por fenilo que está sustituido con NCO;

o R₆ es cicloalquilo C₃-C₁₂, alqueno C₂-C₁₀ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, OH o alcoxi C₁-C₄;

o R₆ es arilo C₆-C₁₄ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, NCO o por alquilo C₁-C₁₂ sustituido con NCO;

o R₅ y R₆ junto con el átomo de N forman un anillo saturado de 5 o 6 miembros que está sin interrumpir o interrumpido por O o NR₅ y cuyo anillo sin interrumpir o interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH;

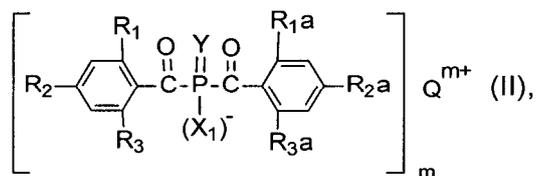
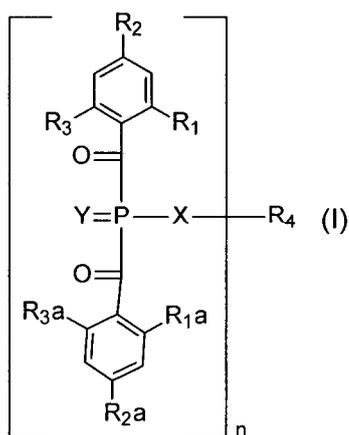
R₇, R₈ y R₉ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄, arilo C₆-C₁₄ o alcoxi C₁-C₄;

R₁₀ es alquileo C₂-C₁₈, alquileo C₂-C₁₈ que está interrumpido por uno o más O, NR₅ o S, en donde dicho alquileo C₂-C₁₈ o alquileo C₂-C₁₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH;

X₁ es O o S;
 m es 1, 2 o 3;
 o es 0-10;
 p es 1-10;

- 5 Q es un catión inorgánico u orgánico;
 Y₁ es un enlace, O, S, NR₅, O(CO)-* u O(CO)-CH₂-O-*, donde el asterisco denota el enlace al anillo fenilo del grupo (A), (B), (D) o (E);
 Y₂ es un enlace, O, S o NR₅;
 10 R₁₁ y R₁₂ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₁₀, alqueno C₂-C₁₀ o fenil-C₁-C₄-alquilo que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄ o R₁₁ y R₁₂ junto con el átomo de C al cual están unidos son ciclohexilo o ciclopentilo;
 Z es OH o NR₁₃R₁₄;
 Z₁ es alcoxi C₁-C₁₂ o alcoxi C₂-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, donde dicho alcoxi C₁-C₁₂ o alcoxi C₂-C₁₂ interrumpido está sin sustituir o sustituido con OH;
 15 R₁₃ y R₁₄ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₁-C₁₂ que está sustituido con uno o más OH o halógeno; o R₁₃ y R₁₄ junto el átomo de N al que están unidos forman un anillo saturado o insaturado de 5 o 6 miembros, cuyo anillo está sin interrumpir o interrumpidos por O o NR₁₅;
 R₁₅ es alquilo C₁-C₄;
 R₁₆ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄; y
 20 R₁₇ es (CO)-O-CH₂CH₂-O(CO)-CH=CH₂.

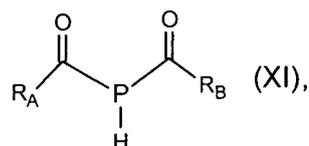
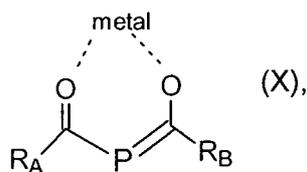
En un segundo aspecto, la presente invención está dirigida a un proceso para la preparación de compuestos de ácido bisacilfosfínico y ácido bisaltiliofosfínico de fórmula (I) o (II),



en donde

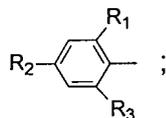
25 X, X₁ e Y son idénticos y son O o S;
 R₄ es hidrógeno;
 R₁, R₂, R₃, R_{1a}, R_{2a} y R_{3a} independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o halógeno;
 30 n es 1 o 2;
 m es 1 o 2;
 Q es un catión inorgánico u orgánico mediante

35 a1) hacer reaccionar un complejo metalizado de fosfina de la fórmula (X) o una fosfina de la fórmula (XI)

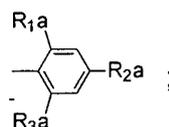


en donde

RA es un grupo



R_B es un grupo



5

y

R₁, R₂, R₃, R_{1a}, R_{2a} y R_{3a} son como se han definido anteriormente;

10

con un agente de oxidación,

para obtener un compuesto de fórmula (I), en donde R₄ es hidrógeno y X e Y son O; o

a2) hacer reaccionar un complejo metalizado de fosfina de la fórmula (X) o una fosfina de la fórmula (XI) tal como se han definido anteriormente,

15

con un agente de sulfuración

para obtener compuestos de fórmula (I), en donde R₄ es hidrógeno y X e Y son S;

o

a3) hacer reaccionar un complejo metalizado de fosfina de la fórmula (X) o una fosfina de la fórmula (XI) tal como se han definido anteriormente,

20

con un agente de oxidación, en presencia de una base,

para obtener compuestos de fórmula (II), en donde X₁ e Y son O;

o

a4) hacer reaccionar un complejo metalizado de fosfina de la fórmula (X) o una fosfina de la fórmula (XI) tal como se han definido anteriormente,

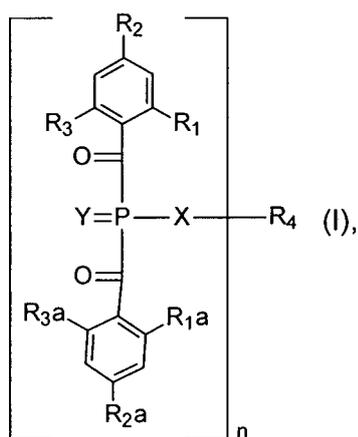
25

con un agente de sulfuración en presencia de una base

para obtener compuestos de fórmula (II), en donde X₁ e Y son S.

En un tercer aspecto, la presente invención está dirigida a un proceso para la preparación de compuestos de ácido bisacilfosfínico y compuestos de ácido bisaciltiofosfínico de fórmula (I)

30



en donde

Y es O o S;

X es un enlace directo;

35

R₄ es halógeno; y

R₁, R₂, R₃, R_{1a}, R_{2a}, R_{3a} y n son como se han definido anteriormente;

haciendo reaccionar un compuesto

de fórmula (I), en donde R₄ es hidrógeno y X e Y son O,

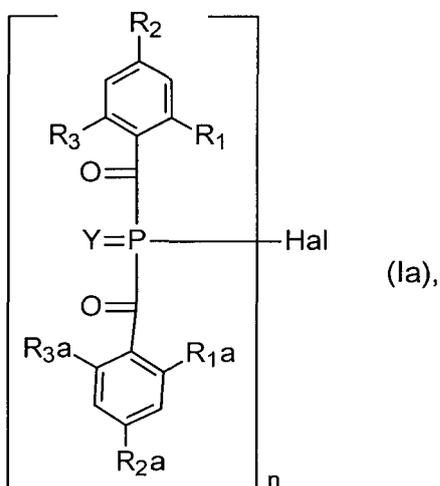
40

o

de fórmula (I), en donde R₄ es hidrógeno y X e Y son S,

o
de fórmula (II), en donde X₁ e Y son O,
o
de fórmula (II), en donde X₁ e Y son S,

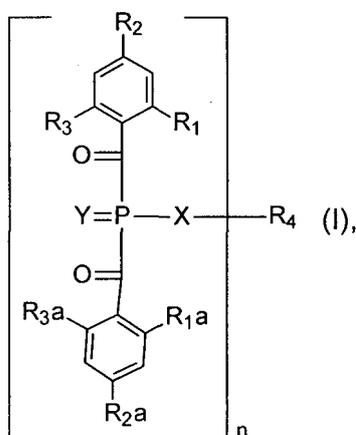
5 con un agente de halogenante para obtener un compuesto



10 en donde n, R₁, R₂, R₃, R_{1a}, R_{2a}, R_{3a} e Y son como se han definido anteriormente y Al es Cl, Br o I, preferentemente Cl.

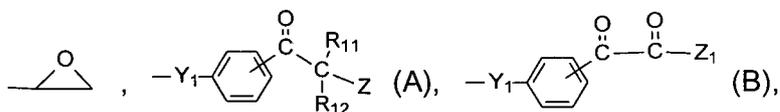
En un cuarto aspecto, la presente invención está dirigida a un proceso para la preparación de compuestos de la fórmula (I)

15

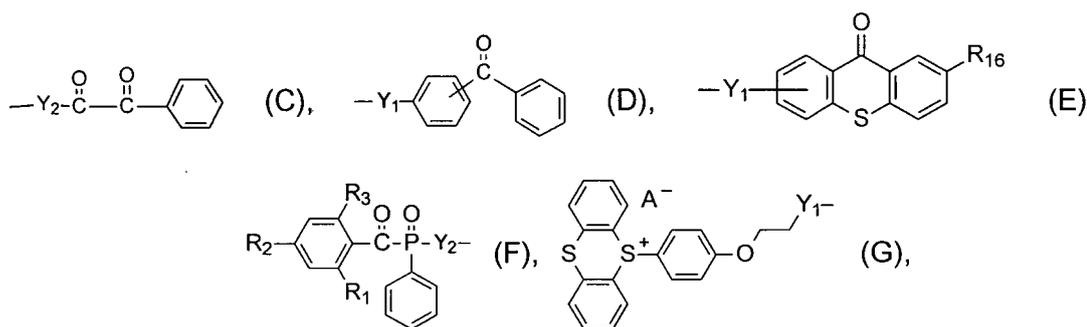


en donde

20 R₁, R₂, R₃, R_{1a}, R_{2a}, R_{3a}, Q e Y son como se han definido anteriormente;
X es O o S;
X₁ es O o S;
R₄, si n es 1, es (CO)R₆, (CO)OR₆, (CO)NR₅R₆, (SO₂)-R₆, [Si(R₇)(R₈)]_o-Si(R₇)(R₈)(R₉), [Si(R₇)(R₈)-O]_o-Si(R₇)(R₈)(R₉), alquilo C₁-C₂₈, alquilo C₂-C₂₈ que está interrumpido por uno o más O, NR₅, S, (CO), (CO)O o SO₂;
25 en donde dicho alquilo C₁-C₂₈ o alquilo C₂-C₂₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más sustituyentes *seleccionados entre el grupo que consiste en*
OH, haluro, arilo C₆-C₁₄, [Si(R₇)(R₈)]_o-Si(R₇)(R₈)(R₉), [Si(R₇)(R₈)-O]_o-Si(R₇)(R₈)(R₉), N(R₅)₂,



30



- 5 propenoiloxi, 2-metilpropenoiloxi, cicloalquilo C₃-C₁₂ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH, cicloalquilo C₃-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, NR₅ o S y cuyo cicloalquilo C₃-C₁₂ interrumpido está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH, y arilo C₆-C₁₄ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH;
- 10 o R₄, si n es 1, es arilo C₆-C₁₀ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₂-C₂₀ que está interrumpido por uno o más O, alcoxi C₁-C₁₂ o por OH; o R₄ si n es 1 y X es NR₅, junto con R₅ y el átomo N forma un anillo de 5 o 6 miembros saturado que está sin interrumpir o interrumpido por O o NR₅ y cuyo anillo sin interrumpir o interrumpido por uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH; o R₄ si n es 1 es Cl, F o Br, con la condición de que X sea un enlace directo; R₄, si n = 2, es
- 15 alquilenilo C₁-C₁₈ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alquilenilo C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo o por naftilo, alquilenilo C₂-C₁₈ interrumpido por uno o más O, NR₅, S, (CO), O(CO)O, (NH)(CO)O, O(CO)(NH), O(CO) o (CO)O cuyo alquilenilo C₂-C₁₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alquilenilo C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo, naftilo o por hidroxialquilo C₁-C₈,
- 20 alquilenilo C₂-C₁₈ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH, alquilenilo C₂-C₁₈ que está interrumpido por uno o más O o NR₅ cuyo alquilenilo C₂-C₁₈ está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH, cicloalquilenilo C₅-C₈ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alquilenilo C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo, naftilo o por hidroxialquilo C₁-C₈, cicloalquilenilo C₅-C₈ que está interrumpido por uno o más O o NR₅ cuyo cicloalquilenilo C₅-C₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH,
- 25 arilenilo C₆-C₁₀ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alquilenilo C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo, naftilo o por hidroxialquilo C₁-C₈; o R₄, si n = 2, es (CO)R₁₀(CO); (CO)O-R₁₀-O(CO); (CO)NR₅-R₁₀-NR₅(CO), [Si(R₇)(R₈)_p]; [Si(R₇)(R₈-O)_p];
- 30 o R₄, si n = 2, es alquilenilo C₁₀-C₅₀ que está interrumpido por uno o más grupos *seleccionados entre el grupo que consiste en* O, (CO), NR₅ y NR₁₇, cuyo alquilenilo C₁₀-C₅₀ interrumpido está sustituido con uno o más OH; A es PF₆, SbF₆, AsF₆ o B(C₆F₅)₄;
- 35 R₅ es hidrógeno, (CO)R₆, fenilo, alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₂-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, en donde dicho alquilo C₁-C₁₂ o alquilo C₂-C₁₂ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más cicloalquilo C₃-C₇, OH o por NCO, cicloalquilo C₃-C₁₂ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, OH o por NCO; R₆ es alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₂-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, en donde dicho alquilo C₁-C₁₂ o alquilo C₂-C₁₂ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más cicloalquilo C₃-C₇, OH, NCO o por fenilo que está sustituido con NCO;
- 40 o R₆ es cicloalquilo C₃-C₁₂, alquilenilo C₂-C₁₀ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, OH o alcoxi C₁-C₄;
- 45 o R₆ es arilo C₆-C₁₄ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, NCO o por alquilo C₁-C₁₂ sustituido con NCO;
- o R₅ y R₆ junto con el átomo de N forman un anillo saturado de 5 o 6 miembros que está sin interrumpir o interrumpido por O o NR₅ y cuyo anillo sin interrumpir o interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH; R₇, R₈ y R₉ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄, arilo C₆-C₁₄ o alcoxi C₁-C₄;
- 50 R₁₀ es alquilenilo C₂-C₁₈, alquilenilo C₂-C₁₈ que está interrumpido por uno o más O, NR₅ o S, en donde dicho alquilenilo C₂-C₁₈ o alquilenilo C₂-C₁₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH;
- o es 0-10;
- p es 1-10;
- Y₁ es un enlace, O, S, NR₅, O(CO)-* u O(CO)-CH₂-O-*, donde el asterisco denota el enlace al anillo fenilo del grupo (A), (B), (D) o (E);
- Y₂ es un enlace, O, S o NR₅;
- 55 R₁₁ y R₁₂ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₁₀, alquilenilo C₂-C₁₀ o fenil-C₁-C₄-alquilo que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄ o R₁₁ y R₁₂ junto con el átomo de C al cual están unidos son ciclohexilo o ciclopentilo;

Z es OH o NR₁₃R₁₄;

Z₁ es alcoxi C₁-C₁₂ o alcoxi C₂-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, en donde dicho alcoxi C₁-C₁₂ o alcoxi C₂-C₁₂ interrumpido está sin sustituir o sustituido con OH;<

5 R₁₃ y R₁₄ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₁-C₁₂ que está sustituido con uno o más OH o halógeno; o R₁₃ y R₁₄ junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 5 o 6 miembros insaturado o saturado, cuyo anillo está sin interrumpir o interrumpidos por O o NR₁₅;

R₁₅ es alquilo C₁-C₄;

R₁₆ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄;

10 R₁₇ es (CO)-O-CH₂CH₂-O(CO)-CH=CH₂;
haciendo reaccionar un compuesto

de fórmula (I), en donde R₄ es hidrógeno y X e Y son O,

o

de fórmula (I), en donde R₄ es hidrógeno y X e Y son S,

15

con un reactivo electrófilo adecuado.

En un quinto aspecto, la presente invención está dirigida a un proceso para la preparación de compuestos de la fórmula (I) o (II), tal como se ha definido anteriormente, en donde

20

R₁, R₂, R₃, R_{1a}, R_{2a}, R_{3a}, Q e Y son como se han definido anteriormente;

X es O o S o NR₅;

R₄ tiene una de las definiciones dadas anteriormente;

25

haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (Ia) tal como se ha definido anteriormente con un reactivo nucleófilo adecuado.

En un sexto aspecto, la presente invención está dirigida a un proceso para la preparación de compuestos de la fórmula (II), tal como se ha definido anteriormente, que comprende la etapa de una reacción de intercambio iónico.

30

En un séptimo aspecto, la presente invención está dirigida a una composición polimerizable que comprende

(a) al menos un compuesto fotopolimerizable etilénicamente insaturado y

(b) como fotoiniciador, al menos un compuesto de la fórmula (I) o (II) tal como se ha definido anteriormente.

35

En un octavo aspecto, la presente invención está dirigida a un proceso para la fotopolimerización de compuestos que contienen dobles enlaces etilénicamente insaturados, que comprende irradiar una composición fotopolimerizable tal como se ha definido anteriormente con radiación electromagnética en el intervalo de 150 a 600 nm o con un haz de electrones o con rayos X.

40

En un noveno aspecto, la presente invención está dirigida a un sustrato recubierto que está recubierto en al menos una superficie con una composición tal como se ha definido anteriormente.

45

En un décimo aspecto, la presente invención está dirigida a un uso de una composición tal como se define anteriormente para producir pinturas y barnices pigmentados y no pigmentados, recubrimientos en polvo, tintas de impresión, planchas de impresión, adhesivos, composiciones dentales, recubrimientos de gel, fotorresistentes para electrónica, resistencias para el grabado, películas tanto líquidas como secas, máscaras de soldadura, resistencias para fabricar filtros de color para varias aplicaciones de pantalla, para encapsular componentes eléctricos y electrónicos, para producir materiales de grabación magnética, partes micromecánicas, guías de onda, interruptores ópticos, máscaras de revestimiento, sistemas de prueba de color, revestimientos de cable de fibra de vidrio, plantillas de serigrafía, objetos tridimensionales mediante estereolitografía, materiales de grabación de imágenes, circuitos microelectrónicos, materiales decolorantes, formulaciones que contienen microcápsulas y para formar capas dieléctricas en una capa de acumulación secuencial de una placa de circuito impreso.

50

55

En un decimoprimer aspecto, la presente invención está dirigida a un uso de un compuesto de la fórmula (I) o (II) como se ha definido anteriormente como fotoiniciador para la polimerización de compuestos que contienen dobles enlaces etilénicamente insaturados.

60

El *alquilo* C₁-C₂₈ es lineal o ramificado y es, por ejemplo, alquilo C₁-C₂₀-, C₁-C₁₈-, C₁-C₁₄-, C₁-C₁₂-, C₁-C₁₀-, C₁-C₈-, C₁-C₆- o C₁-C₄. Son ejemplos 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. alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₁-C₁₀, alquilo C₁-C₈ y alquilo C₁-C₄ tienen los mismos significados que se han dado anteriormente para alquilo C₁-C₂₈ hasta el número correspondiente de átomos de carbono. Hidroxialquilo C₁-C₈ es alquilo C₁-C₈ como se ha definido anteriormente, que está sustituido con hidroxilo. *Alquilo* C₂-C_{2a} *que está interrumpido por uno o más O, NR₅ o S* se interrumpe, por ejemplo, 1-9, 1-7 o una o dos veces por O, NR₅ o S. En caso de que los grupos estén interrumpidos por más de un átomo de O interruptor, dichos átomos de O

65

se separan entre sí por al menos un grupo metileno, es decir, los átomos O no son consecutivos. El alquilo C₂-C₂₈ puede estar interrumpido por uno o más átomos interruptores iguales o diferentes tal como se definen anteriormente. Los grupos alquilo en el alquilo interrumpido son lineales o ramificados. Las unidades estructurales siguientes son ejemplos no limitantes -CH₂-O-CH₃, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₃, -[CH₂CH₂O]_y-CH₃, con y = 1-9, -(CH₂CH₂O)₇CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂CH₃, -CH₂-S-CH₃, -CH₂CH₂-S-CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-S-CH₂-CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-S-CH₂CH₃, -CH₂-NR₅-CH₃, -CH₂CH₂-NR₅-CH₂CH₃, -[CH₂ CH₂NR₅]_y-CH₃, - (CH₂CH₂NR₅)₇CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-NR₅-CH₂-CH₂CH₃ o -CH₂-CH(CH₃)-NR₅-CH₂CH₃.

El alquilo C₂-C₂₀ que está interrumpido por uno o más O y el alquilo C₂-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, se definen como anteriormente hasta el número de átomos de C correspondiente.

Los radicales C₂-C₁₀ son mono o poliinsaturados, lineales o ramificados y son, por ejemplo, alqueno C₂-C₈, C₂-C₆ o C₂-C₄. Son ejemplos no limitantes alilo, metililo, vinilo, 1,1-dimetilalilo, 1-butenilo, 3-butenilo, 2-butenilo, 1,3-pentadienilo, 5-hexenilo o 7-octenilo, especialmente alilo o vinilo. El alqueno C₂-C₈ se define como el alqueno C₂-C₁₀ anterior hasta el número de átomos de C correspondiente.

Cicloalquilo C₃-C₁₂ es, por ejemplo ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, ciclododecilo, especialmente ciclopentilo y ciclohexilo, preferentemente ciclohexilo.

Cicloalquilo C₃-C₁₂ en el contexto de la presente solicitud debe entenderse como alquilo que comprende al menos un anillo. Por ejemplo ciclopropilo, metil-ciclopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metil o dimetilciclohexilo, ciclooctilo, especialmente ciclopentilo y ciclohexilo, preferentemente ciclohexilo. El cicloalquilo C₃-C₇ se define como el cicloalquilo C₃-C₁₂ anterior hasta el número de átomos de C correspondiente.

El cicloalquilo C₃-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, NR₅ o S tiene el mismo significado dado anteriormente para cicloalquilo C₃-C₁₂, en donde al menos un grupo CH₂-del cicloalquilo se intercambia por O, S o NR₅.

Fenil-alquilo C₁-C₄ es, por ejemplo, bencilo, feniletilo, α-metilbencilo, fenilbutilo, fenilpropilo o α,α-dimetilbencilo, especialmente bencilo.

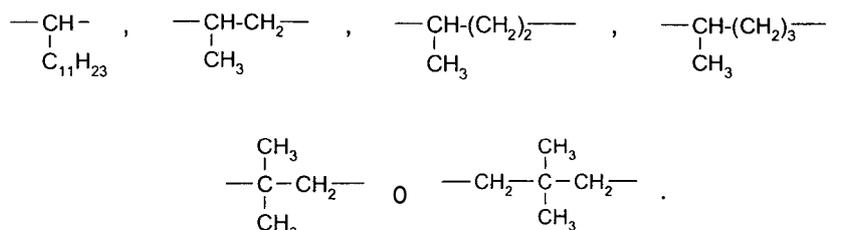
Alcoxi C₁-C₈ es lineal o ramificado y es, por ejemplo, alcoxi C₁-C₆ o C₁-C₄. Son ejemplos metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butiloxi, sec-butiloxi, iso-butiloxi, terc-butiloxi, pentiloxi, hexiloxi, heptiloxi, 2,4,4-trimetilpentiloxi, 2-etilhexiloxi, octiloxi, especialmente metoxi. El alcoxi C₁-C₄ también es lineal o ramificado y tiene el mismo significado dado anteriormente hasta el número de átomos de C correspondiente.

Halógeno es flúor, cloro, bromo y yodo, especialmente flúor, cloro y bromo, preferentemente flúor y cloro, en particular cloro.

Acilo C₁-C₂₀ es *alcanoilo* C₁-C₂₀ y es lineal o ramificado y es, por ejemplo, alcanoilo C₁-C₁₈, C₁-C₁₄, C₁-C₁₂, C₁-C₈, C₁-C₆ o C₁-C₄ o alcanoilo C₄-C₁₂ o C₄-C₈. Son ejemplos formilo, acetilo, propionilo, butanoilo, isobutanoilo, pentanoilo, hexanoilo, heptanoilo, octanoilo, nonanoilo, decanoilo, dodecanoilo, tetradecanoilo, pentadecanoilo, hexadecanoilo, octadecanoilo, icosanoilo, preferentemente acetilo.

El arilo C₆-C₁₄ es, por ejemplo, fenilo, naftilo, antrilo o fenantrilo, en particular fenilo o naftilo, preferentemente fenilo. Arilo C₆-C₁₀ tiene el mismo significado dado anteriormente hasta el número de átomos de C correspondiente.

Arilo C₆-C₁₄, arilo C₆-C₁₀, fenilo o naftilo sustituido está sustituido, por ejemplo, de una a cinco veces, por ejemplo una vez, dos veces o tres veces, en particular una o dos veces en el anillo fenilo. El *alquileno* C₁-C₁₈ es *alquileno* lineal o ramificado, 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, en particular *alquileno* C₁-C₁₂, por ejemplo etileno, decileno,



El *alquileno* C₁-C₄ tiene las definiciones dadas anteriormente hasta el número de átomos C correspondiente.

alquileno C₂-C₁₈ interrumpido por uno o más O, NR₅, S, (CO), O(CO)O, (NH)(CO)O, O(CO)(NH), O(CO) o (CO)O está, por ejemplo, interrumpido 1-9 veces, por ejemplo 1-7 veces o una o dos veces por O, NR₅, S, (CO), O(CO)O,

(NH)(CO)O, O(CO)(NH), O(CO) o (CO)O. El alquileo C_2-C_{18} puede estar interrumpido por uno o más átomos interruptores iguales o diferentes tal como se definen anteriormente. Los átomos de O interruptores no son sucesivos. Esto produce unidades estructurales tales como, por ejemplo, $-CH_2-O-CH_2-$, $-CH_2-S-CH_2-$, $-CH_2-N(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2CH_2-O(CO)-CH_2CH_2-$, $-[CH_2CH_2O]_y-$, $-[CH_2CH_2O]_y-CH_2-$, donde $y = 1-9$, $-(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)-$ o $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_2-$, $-CH_2-(NH)(CO)O-CH_2-$, etc.

El alquileo C_2-C_{18} está mono o poliinsaturado, es lineal o ramificado y es, por ejemplo, etenileno, 1-propenileno, 1-butenileno, 3-butenileno, 2-butenileno, 1,3-pentadienil-eno, 5-hexenileno, 7-octenileno, etc.

El alquileo C_2-C_{18} que está interrumpido por uno o más O o NR_5 está, por ejemplo, interrumpido 1-9 veces, por ejemplo 1-7 veces o una o dos veces por O o NR_5 , en donde los átomos de O interruptores no son sucesivos y el alquileo está interrumpido por uno o más grupos O o NR_5 iguales o diferentes.

Cicloalquileo C_3-C_{12} es, por ejemplo, ciclopropileno, ciclopentileno, ciclohexileno, ciclooctileno, ciclododecileno, especialmente ciclopentileno y ciclohexileno, preferentemente ciclohexileno. El cicloalquileo C_5-C_8 tiene uno de los significados dados anteriormente hasta el número de átomos correspondiente.

El cicloalquileo C_5-C_8 que está interrumpido por uno o más O o NR_5 está, por ejemplo, interrumpido o una o dos veces o tres veces por O o NR_5 , en donde los átomos de O interruptores no son sucesivos y el cicloalquileo está interrumpido por uno o más grupos O o NR_5 iguales o diferentes.

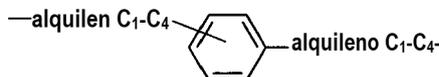
El arileno C_6-C_{10} es 1,4-, 1,2- o 1,3-fenileno, 1,8-, 1,2-, 2,6-, 1,5-, 1,4-naftileno, 1,2-, 1,4-, 1,3-, 1,5-, 1,10-, 1,8-, 1,7-, 2,6-, 1,6-, 2,7-antrileno, etc., 9,10-, 4,5-, 1,2-, 2,3-, 3,6-fenantrileno, etc., en particular 1,4-fenileno.

Fenileno-alquileo C_1-C_4 representa



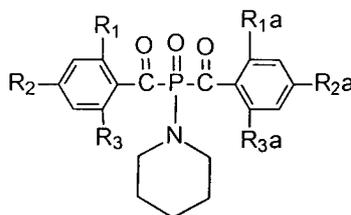
Alquileo C_1-C_4 -fenileno-alquileo C_1-C_4 es

30



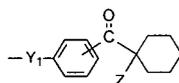
R_4 (si n es 1) y X es NR_5 , junto con R_5 y el átomo de N que forma un anillo saturado de 5 o 6 miembros, por ejemplo, estructuras como

35



están resultado.

Si R_{11} y R_{12} junto con el átomo de C al que están unidos son ciclohexilo o ciclopentilo, estructuras como



se forman.

45

Si R_{13} y R_{14} junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo saturado o insaturado de 5 o 6 miembros, cuyo anillo está ininterrumpido o interrumpido por O o NR_{15} , se forman anillos saturados o insaturados como por ejemplo aziridina, pirrol, pirrolidina, oxazol, piridina, 1,3-diazina, 1,2-diazina, piperidina o morfolina, en particular morfolina.

50

Q como un catión orgánico o inorgánico es, por ejemplo, un catión monovalente, un catión divalente o trivalente; preferentemente un catión mono o divalente.

5 Son ejemplos metales que forman estado de oxidación +1, +2 o +3, tales como, por ejemplo, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, por ejemplo Li, Na, K, Cs, Mg, Ca o Cu, Ag, Au, Zn, Au, etc. Más ejemplos de cationes monovalentes o divalentes son los cationes "onio", tales como un catión amonio, fosfonio, yodonio o sulfonio.

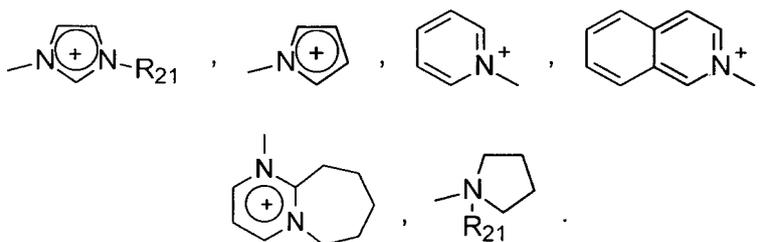
10 Son cationes onio, por ejemplo, amonio, tetra-alquilamonio, tri-alquil-aril-amonio, di-alquil-di-aril-amonio, tri-aril-alquil-amonio, tetra-aril-amonio, tetra-alquilfosfonio, tri-alquil-aril-fosfonio, di-alquil-diaril-fosfonio, tri-aril-alquil-fosfonio, tetra-aril-fosfonio. Por ejemplo, $N^+R_{18}R_{19}R_{20}R_{21}$ o $P^+R_{18}R_{19}R_{20}R_{21}$, en donde R_{18} , R_{19} , R_{20} , R_{21} independientemente entre sí son hidrógeno, alquilo C_1 - C_{20} , fenilo; alquilo C_1 - C_{20} sustituido con OH o fenilo; fenilo sustituido con OH o alquilo C_1 - C_4 o dos de R_{18} , R_{19} , R_{20} y R_{21} forman una estructura de anillo mono o bicíclico.

15 Q, si m es 1 es, por ejemplo, un catión metálico en el estado de oxidación +1, $N^+R_{18}R_{19}R_{20}R_{21}$ o $P^+R_{18}R_{19}R_{20}R_{21}$, en donde R_{18} , R_{19} , R_{20} , R_{21} son como se han definido anteriormente.

Q es preferentemente Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , $N^+R_{18}R_{19}R_{20}R_{21}$ o $P^+R_{18}R_{19}R_{20}R_{21}$; en particular Li^+ , Na^+ , K^+ , $N^+R_{18}R_{19}R_{20}R_{21}$ o $P^+R_{18}R_{19}R_{20}R_{21}$.

20 Q si m es 2 es, por ejemplo, un catión metálico en el estado de oxidación +2; tal como, por ejemplo, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} Q es preferentemente Mg^{2+} , Ca^{2+} o Cu^{2+} o Q representa 2 grupos monovalentes como se han definido anteriormente.

25 Ejemplos para Q como $N^+R_{18}R_{19}R_{20}R_{21}$ y dos de R_{18} , R_{19} , R_{20} y R_{21} que forman una estructura de anillo mono o bicíclico son



30 Son compuestos interesantes de acuerdo con la invención, por ejemplo, los compuestos mencionados a continuación de los ejemplos 1 a 4, 9 a 11, 15 a 19, 22 a 24.

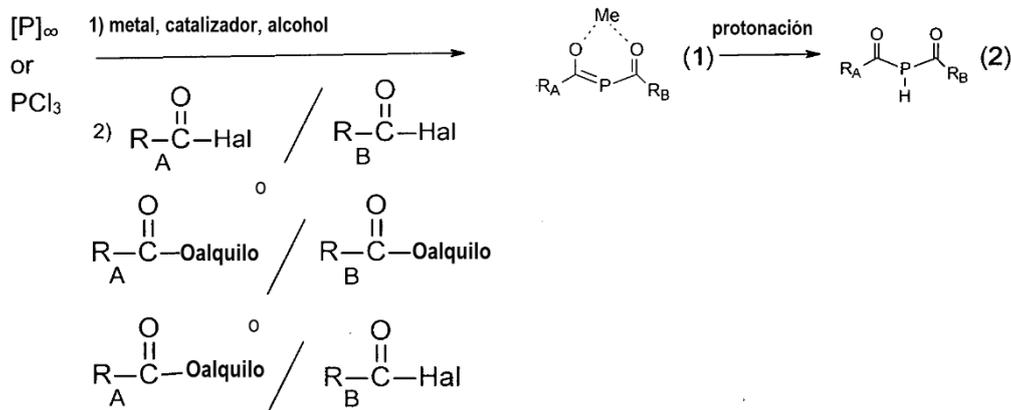
35 Los términos "y/o" o "o/y" en el presente contexto pretenden expresar que no solamente una de las alternativas definidas (sustituyentes) puede estar presente, sino también varias de las alternativas definidas (sustituyentes) juntas, concretamente mezclas de distintas alternativas (sustituyentes). La expresión "al menos" pretende definir uno o más de uno, por ejemplo uno o dos o tres, preferentemente uno o dos. La expresión "opcionalmente sustituido" significa, que el radical al que se refiere está sustituido o sin sustituir. A lo largo de esta memoria descriptiva y las reivindicaciones que se presentan a continuación, a no ser que el contexto requiera lo contrario, la palabra "comprenden" o variaciones tales como "comprende" o "que comprende", se entenderá que implica la inclusión de un número entero o etapa o de un grupo de números enteros o etapas establecidos, pero no la exclusión de cualquiera de otro número entero o etapa o grupo de números enteros o etapas. El término "(met)acrilato" en el contexto de la presente solicitud presente referirse al acrilato así como al metacrilato correspondiente. Las preferencias indicadas anteriormente para los compuestos de acuerdo con la presente invención en el contexto de esta invención pretenden referirse a todas las categorías de las reivindicaciones, es decir también a las composiciones, uso, proceso reivindicados.

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

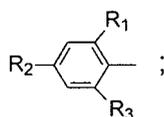
50 Los compuestos de la fórmula (I) y (II) de la presente invención normalmente pueden prepararse partiendo de compuestos de fosfina metalizada 1, o fosfuros 2, cuya preparación se conoce de la técnica anterior.

La síntesis de bisacilfosfuros de sodio 1 y fosfuros 2 se analiza, por ejemplo, en el documento WO2006056541:

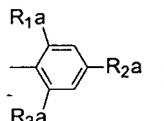
55 (Esquema 1)



en donde R_A es un grupo



R_b es un grupo

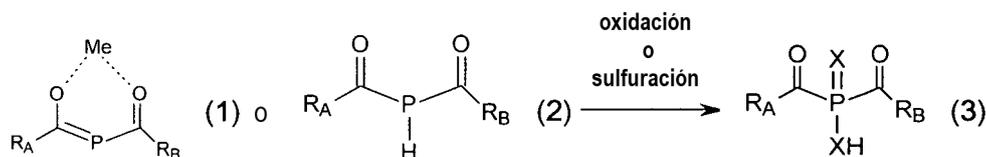


R₁, R₂, R₃, R_{1a}, R_{2a}, R_{3a} son como se han definido anteriormente; y Me es un metal monovalente.

Dependiendo de las condiciones de reacción seleccionadas, pueden obtenerse tanto compuestos 1 o 2 sustituidos tanto simétricamente (R_A = R_B) como no simétricamente (R_A ≠ R_B).

Los bisacilfosfuros de sodio 1 pueden aislarse tanto antes de la siguiente etapa de reacción o pueden tratarse directamente *in situ* con un reactivo adecuado para la siguiente etapa de reacción.

Como alternativa, los bisacilfosfuros de sodio 1 pueden transformarse en los bisacilfosfuros 2 mediante protonación con una fuente de protones adecuada. Las fuentes de protones adecuadas son compuestos de ácido CH-, OH-, SH- o NH- o ácidos inorgánicos, por ejemplo sales de amonio o amidinio, ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos o ácidos inorgánicos tales como cloruro de hidrógeno, ácido sulfúrico y similares. Se prefieren los ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, más preferidos los ácidos carboxílicos alifáticos tales como ácido acético. La protonación se realiza normalmente en solución, usando por ejemplo hidrocarburos alifáticos o aromáticos, (poli)éteres o alcoholes como disolventes. Se prefieren derivados de éter tales como, por ejemplo, dimetoxietano. Las bisacilfosfinas 2 pueden tanto aislarse por métodos convencionales conocidos por el experto en la técnica o puede usarse, preferentemente tras filtración de la sal del producto secundario formado en la reacción de protonación, *in situ* para la siguiente etapa de reacción. La reacción de 1 o 2 con oxidantes adecuados o azufre da derivados de ácido bisacilfosfínico o ácido bisacilfosfinoditiico 3 sustituidos simétrica o asimétricamente (X = O o S):

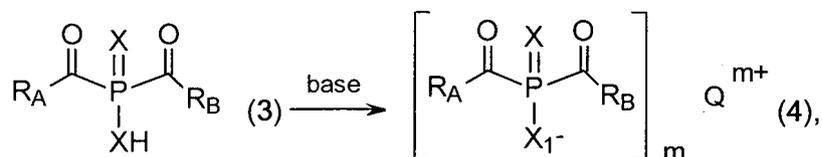


El experto en la técnica conoce los oxidantes adecuados e incluyen, por ejemplo, aire, oxígeno puro, peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos tales como peróxido de *terc*-butilo, ácido peracético, etc. La oxidación se lleva a cabo de manera útil en solución.

5 Son disolventes adecuados hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, m-xileno, p-xileno, etilbenceno o mesitileno o hidrocarburos alifáticos tales como alcanos y mezclas de alcanos, por ejemplo éter de petróleo, hexano o ciclohexano. Durante la oxidación la temperatura de reacción se mantiene preferentemente en el intervalo de 0 °C a 120 °C, más preferentemente de 20 °C a 80 °C. El producto de reacción 3 se puede aislar y purificar fácilmente por métodos de procesamiento convencionales conocidos por el experto en la técnica. Dado que los compuestos 3 son normalmente sólidos, se prefiere la recristalización.

10 La reacción con azufre o agentes sulfurantes, tal como, por ejemplo, azufre elemental o sulfuros de fósforo P_kS_l, preferentemente P₄S₇, se realiza preferentemente en solución. Son disolventes adecuados hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, m-xileno, p-xileno, etilbenceno o mesitileno o hidrocarburos alifáticos tales como alcanos y mezclas de alcanos, por ejemplo éter de petróleo, hexano o ciclohexano. La temperatura de reacción se mantiene preferentemente en el intervalo de 0 °C a 120 °C, más preferentemente de 20 °C a 80 °C. El producto de reacción 3 se puede aislar y purificar fácilmente por métodos de procesamiento convencionales conocidos por el experto en la técnica. Dado que los compuestos 3 son normalmente sólidos, se prefiere la recristalización.

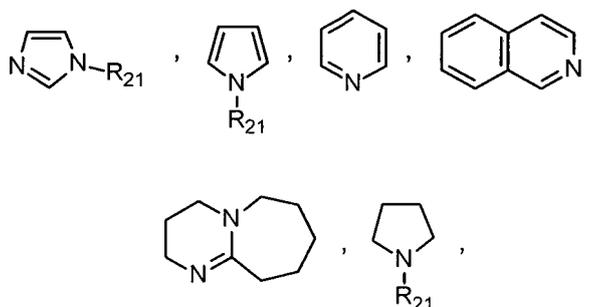
20 El ácido bisacilfosfínico o el ácido bisacilfosfinoditioico 3 (X = O o S) puede transformarse fácilmente en las correspondientes sales de ácido bisacilfosfínico 4 (X = O o S) por la reacción con un equivalente o un exceso de una base adecuada:



25 en donde X₁, m y Q son como se han definido anteriormente por la fórmula (II).

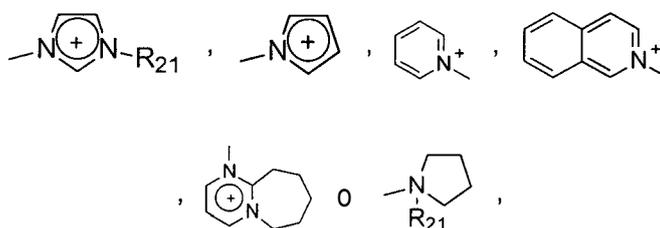
Además, la sal (4) puede obtenerse directamente realizando la oxidación o la sulfuración del compuesto (2) en condiciones básicas.

30 Las bases adecuadas son, por ejemplo, alquil o alquilaril aminas primarias, secundarias o terciarias, amidinas, derivados de imidazol, etc., por ejemplo



35 o bases inorgánicas tales como hidróxido sódico, hidrogenocarbonato de sodio, carbonato potásico y similares. Si se usan bases multibásicas tales como, por ejemplo, carbonato de potasio, las sales correspondientes de ácido bisacilfosfínico contienen el número de derivados de ácido fosfínico requeridos para compensar la carga de las especies catiónicas. Las sales obtenidas pueden purificarse mediante cualquiera de los métodos conocidos por el experto en la técnica.

40 Para obtener sales con otros cationes (Q₁), por ejemplo cationes metálicos como Ag⁺, Cu²⁺ o Au³⁺ o sales de N-alquilamonio tales como



45

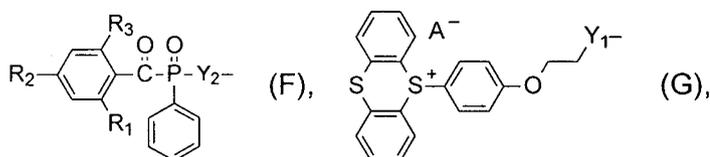
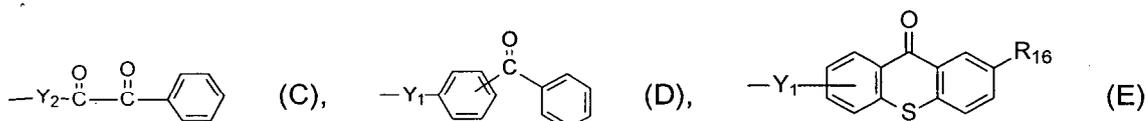
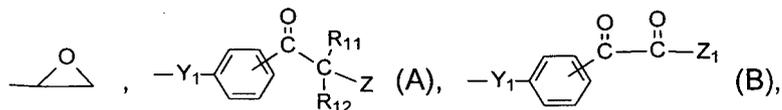
X es O o S, Z₁ representa O o NR₅, R_A, R_B, R₅ son como se han definido anteriormente;

R' es (CO)R₆, (CO)OR₆ o SO₂-R₆, donde R₆ se define como anteriormente;

R'' es, por ejemplo, R₆ como se ha definido anteriormente;

R''' es, por ejemplo, R₆, OR₆, NR₅R₆ como se ha definido anteriormente; o

5 R'''' es, por ejemplo, alquilo C₁-C₂₆ o alquilo C₂-C₂₆ interrumpido por uno o más O, NR₅, S, (CO), (CO)O o SO₂, en donde dicho alquilo C₁-C₂₆ o alquilo C₂-C₂₆ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más sustituyentes *seleccionados entre el grupo que consiste en* OH, haluro, arilo C₆-C₁₄, [Si(R₇)(R₈)]₀-Si(R₇)(R₈)(R₉), [Si(R₇)(R₈)-O]₀-Si(R₇)(R₈)(R₉), N(R₅)₂,



10

propenoiloxi, 2-metilpropenoiloxi, cicloalquilo C₃-C₁₂ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH, El cicloalquilo C₃-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, NR₅ o S y cuyo cicloalquilo C₃-C₁₂ interrumpido está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH, y arilo C₆-C₁₄ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH; y s es = 0 o 1.

15

Un *reactivo electrófilo* adecuado es un reactivo capaz de reaccionar con un grupo OH, SH, O⁻ o S⁻ en una reacción de sustitución, adición o condensación.

20 Son ejemplos de dichos reactivos electrófilos adecuados que experimentan reacción de sustitución haluros de alquilo primarios, secundarios o terciarios (yoduros, bromuros o cloruros), haluros de bencilo o haluros de alilo o haluros de arilo activados tales como 2,4-dinitro-bromo benceno y similares.

25 Son ejemplos de *reactivos electrófilos* que experimentan una reacción de condensación, por ejemplo, haluros de ácido carboxílico alifáticos o aromáticos (por ejemplo, los correspondientes a los haluros de los grupos carboxílicos tal como se definen anteriormente para R₄ si n es 1), ésteres de ácido carboxílico, cloruros de ácido carboxílico, anhídridos de ácido carboxílico, ésteres de clorofornato, carbonatos de dialquilo, cloruros de ácido sulfónico. Otros reactivos que experimentan una reacción de condensación son, por ejemplo, los (alquil)siloxanos.

30 Son ejemplos de *reactivos electrófilos* que experimentan reacción de adición, por ejemplo, ésteres, cetonas o sulfonas α,β-insaturados (denominados aceptores de Michael) tales como (met)acrilatos o vinil sulfonas. Otros reactivos que experimentan una reacción de adición son reactivos de apertura de anillo tales como éteres cíclicos tales como epóxidos u oxetanos (por ejemplo, los correspondientes a los grupos respectivos tal como se definen anteriormente para R₄ si n es 1), o grupos isocianato. La reacción de adición de Michael es especialmente adecuada si -XH en el ácido bisacilfosfínico 3 o -X⁻ en las sales de ácido bisacilfosfínico 4 es -SH o -S⁻, respectivamente.

35

Si el reactivo electrófilo es un éter cíclico, preferentemente un epóxido, los productos de reacción correspondientes con el ácido bisacilfosfínico 3 o las sales de ácido bisacilfosfínico 4 son productos de apertura de anillo que poseen un grupo hidroxilo en el sustituyente RO. Estos grupos hidroxilo también pueden reaccionar con reactivos que pueden reaccionar con alcohol. Son ejemplos de dichos reactivos derivados de ácido carboxílico isocianato, epóxidos, anhídridos, y similares. Como ejemplo, la reacción con cloruro de ácido (met)acrílico proporciona derivados de ácido bisacilfosfínico copolimerizables que poseen un grupo (met)acrilato en la molécula.

40

45 Cuando el reactivo electrófilo es un (alquil)siloxano, se obtienen silil ésteres de ácido bisacilfosfínico. Si se usan (bis-alcoxi)silanos como agente electrófilo en una relación molar de 2:1, se obtienen silil ésteres de ácido bisacilfosfínicos difuncionales. Dependiendo del tamaño del resto siloxano, es fácilmente posible ajustar, por ejemplo, las propiedades de superficie activa del fotoiniciador obtenido. Es obvio para el experto en la técnica que el ajuste fino de dichas propiedades es del máximo interés, por ejemplo, para la preparación de fotoiniciadores autoestratificantes

que se acumulan en la interfaz de resina.

En algunas condiciones puede ser ventajoso realizar las reacciones de sustitución, adición o condensación en presencia de un catalizador adecuado o un correactivo adecuado. Un catalizador para una reacción de sustitución con un alquilo, bencilo o cloruro de alilo primario es una sal de yodo, tal como yoduro sódico, yoduro potásico o yoduro de amonio. Un correactivo adecuado para una reacción de sustitución con un haluro de alquilo terciario es nitrato de plata. El último reactivo tiene que usarse en cantidades estequiométricas. Si -X-R₄ es -OH o -SH, pueden ser ventajosa la adición de una base adecuada en cantidades catalíticas o estequiométricas. Son bases adecuadas, por ejemplo, hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos inorgánicos, aminas terciarias o bases de amidinio tales como 1,5-diazabicyclo(4.3.0)non-5-eno (DBN), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) o guanidina.

Si el reactivo electrófilo es un aceptor de Michael o un reactivo de apertura de anillo, las aminas terciarias o las bases de amidinio tales como DBN, DBU o guanidina o trialkilfosfinas son útiles para acelerar la reacción de adición. Estos reactivos pueden usarse en cantidades catalíticas o estequiométricas.

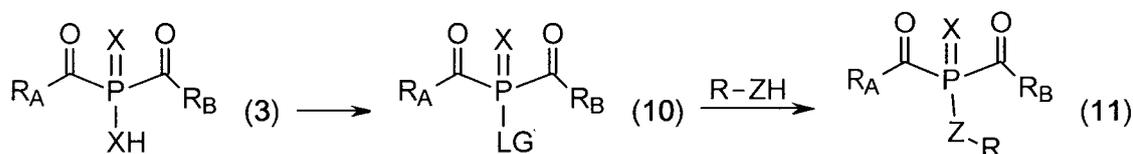
Si el reactivo electrófilo que experimenta una reacción de condensación es un ácido carboxílico, un cloruro de ácido carboxílico, un anhídrido de ácido carboxílico o un éster de cloroformiato, puede ser ventajosa la adición de una base. Son bases adecuadas, por ejemplo, hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos inorgánicos, aminas terciarias o bases de amidinio tales como DBN, DBU o guanidina. Estas bases se añaden normalmente en cantidades estequiométricas. La reacción de condensación también puede acelerarse mediante la adición de un agente de condensación tal como carbodiimina de dicitlohexilo o un catalizador tal como 4-dimetilamino piridina.

Si el reactivo electrófilo que experimenta una reacción de condensación es un isocianato, puede usarse cualquier catalizador para condensaciones de uretano conocido por el experto en la técnica. Estos incluyen, por ejemplo, compuestos organometálicos tales como dilaurato de dibutilestano o bases tales como 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO). Los expertos en la técnica conocen catalizadores adecuados y son el tema de muchos libros de texto de química.

Si el reactivo electrófilo que experimenta una reacción de condensación es un éster de ácido carboxílico, puede ser ventajoso realizar la reacción de condensación en condiciones donde el alcohol liberado se elimina de la mezcla de reacción, por ejemplo mediante destilación, posiblemente al vacío o usando un sistema de dos fases adecuado.

Dado que la reacción de sustitución, adición o condensación puede realizarse en condiciones suaves, se tolera una variedad más amplia de grupos funcionales como parte del residuo R''-R'''. Son ejemplos los grupos epoxi o los grupos isocianato. Los últimos proporcionan una funcionalidad en los compuestos (5) - (9) que puede usarse para más transformaciones. Son ejemplos la reacción de apertura de anillo de un epóxido por ácido (met)acrílico o la reacción de 2-hidroxietil éster de ácido (met)acrílico con un grupo isocianato, proporcionando fotoiniciadores derivados de ácido bisacilfosfínico copolimerizables. Si las etapas de transformación adicionales se realizan con reactivos difuncionales adecuados usados en una reacción molar de 1:2 con el compuesto (5) - (9), los derivados de ácido bisacilfosfínico difuncional correspondientes, en donde n es 2, pueden obtenerse. Un reactivo difuncional adecuado es, por ejemplo, Laromer 9000) que proporciona estructuras de fotoiniciador de baja migración.

b. Sustitución del XH o X' (X = O, S) de los ácidos bisacilfosfínicos 3 por grupos salientes (LG) adecuados, posiblemente seguido de intercambio del grupo saliente por un reactivo nucleófilo adecuado: (ecuación 3)



en donde X es O o S; Z es O, S o NR₅.

Los expertos en la técnica conocen diversos procesos para la transformación de un grupo XH en un grupo saliente LG. Estos incluyen, por ejemplo, la reacción de los compuestos de estructura 3 con fosgeno, cloruro de tionilo, cloruro de sulfurilo, tricloruro de fósforo, oxitricloruro de fósforo, pentacloruro de fósforo, cloruro de oxalilo, cloruro de hidrógeno, cloro o compuestos de N-cloro tales como N-clorosuccinimida que proporciona compuestos 5 con LG = Cl; fluoruros de alquilo, fluoruro de cobalto, fluoruros de halógeno, fluoruro de antimonio, fluoruro de molibdeno, fluoruro de hidrógeno, tetrafluoruro de flúor o de azufre que proporciona los compuestos 5 con LG = F; yodo, monocloruro de yodo, triyoduro de fósforo, N-yodosuccinimida o N-yodoacetimida que proporcionan los compuestos 5 con LG = I; clorcian, cloruro de cianuro. Se prefieren cloruro de tionilo, cloruro de sulfurilo y cloruro de oxalilo.

Otros intermedios adecuados de estructura (10) son, por ejemplo, anhídridos mezclados entre el ácido bisacilfosfínico (3) y un ácido carboxílico adecuado. Dichos ejemplos pueden prepararse, por ejemplo, mediante la reacción de un ácido bisacilfosfínico (3) con un ácido carboxílico anhídrido, tal como, por ejemplo, ácido acético anhídrido.

El grupo saliente LG en el compuesto 10 se puede intercambiar con facilidad por un compuesto activo de protones R-ZH o una sal del catión+ R-Z⁻ correspondiente. Los compuestos activos de protones adecuados son, por ejemplo, alcoholes alifáticos o aromáticos, aminas primarias o secundarias alifáticas o aromáticas y tioles alifáticos o aromáticos.

En ciertos casos puede ser útil realizar la reacción de intercambio en presencia de un catalizador o un auxiliar de reacción adecuada. Los catalizadores habituales son, por ejemplo, aminas terciarias tales como trietilamina, la base Hünig y similares. Estos compuestos normalmente se usan en cantidades pequeñas (catalíticas). Los auxiliares de reacción adecuados son, por ejemplo, nitrato de plata (si LG = halógeno). Estos compuestos se añaden en cantidades estequiométricas.

Los compuestos de estructura (10) pueden aislarse y posiblemente purificarse por métodos conocidos para los expertos en la técnica. En muchos casos, sin embargo, puede ser más conveniente no aislar los compuestos de estructura (10) sino hacerlos reaccionar *in situ* con un reactivo nucleófilo adecuado. En algunos casos incluso no es posible aislar los compuestos de estructura (10). Específicamente este es el caso si los compuestos de estructura (10) se producen *in situ* solamente en cantidades pequeñas por un reactivo que pueden usarse en cantidades catalíticas. Un ejemplo típico es la transesterificación de los ácidos bisacilfosfínicos 3, por ejemplo con un alcohol en presencia de un catalizador adecuado, tal como un ácido de Lewis o de Bronsted. Los ejemplos típicos de dichos catalizadores son ácidos carboxílicos tales como ácido acético o ácido trifluoroacético, derivado del ácido sulfónico tal como ácido para-tolueno sulfónico, ácidos inorgánicos, tales como cloruro de hidrógeno catalizadores metálicos tales como acetoacetato de circonio, dilaurato de dibutil estaño y similares. Otras reacciones auxiliares que se usan en cantidades estequiométricas sin aislar el compuesto intermedio (10) son, por ejemplo, agentes de condensación tales como dicitclohexil-carbodiimida (DCC).

Dependiendo del tamaño y la estructura del sustituyente R, pueden conseguirse derivados del ácido bisacilfosfínico que poseen una gran diversidad de propiedades deseables. Como ejemplo, si R-ZH es etanol o, se obtiene un material cristalino sólido. Si R-ZH es un alcohol superior, tal como, por ejemplo, nonanol, se obtienen compuestos líquidos con una compatibilidad excelente en medios no polares. Si R-ZH es un monoalquil éter de polietilenglicol, se obtienen compuestos líquidos con una buena compatibilidad tanto en medio no polar como polar tales como formulaciones con base de agua. Especialmente la combinación de la compatibilidad del compuesto fotoiniciador con medios no polares (por ejemplo, formulación orgánica) y polares (por ejemplo formulaciones con base de agua) es una propiedad altamente requerida. Es obvio para el experto en la técnica que dicho ajuste fino de las propiedades de aplicación es de gran valor para muchas aplicaciones.

Dado que la reacción de intercambio puede realizarse bajo condiciones suaves, se tolera una gran variedad de grupos funcionales como parte del residuo R. Son ejemplos los compuestos R-ZH sustituidos con (met)acriloxi, tales como, por ejemplo, (met)acrilato de hidroxietilo. La introducción de un grupo (met)acril mediante la reacción de intercambio da como resultado derivados de ácido bisacilfosfínico copolimerizables.

Si se usan grupos de protón activo disfuncionales de la estructura general HZ-R'-ZH en una relación molar de 1:2 con el compuesto 10, pueden obtenerse los derivados del ácido bisacilfosfínico disfuncional correspondiente, en donde n es 2. Si se usan grupos de protón activos disfuncionales de la estructura general HZ-R'-ZH en un exceso molar ($\geq 1:1$ relación molar), se obtienen derivados monofuncionales del ácido bisacilfosfínico que poseen un grupo funcional -ZH en el sustituyente R. Son posibles otras reacciones del grupo -ZH en el sustituyente R. Por ejemplo, es posible hacer reaccionar el grupo -ZH con un isocianato o un derivado de ácido carboxílico.

Si X en 3 es oxígeno, la sustitución del LG en 4 por un reactivo de tiol o un sulfuro de hidrógeno (R-ZH, Z = S) proporciona tioácido o tioésteres de ácido bisacilfosfínico. Si X en 3 es azufre, se obtiene ácido bisaciltiofosfínico o ésteres mediante la sustitución del LG en 4 por un reactivo alcohólico o agua (R-ZH, Z = O). Si X en 3 es azufre, la sustitución del LG en 4 por un reactivo de tiol o un sulfuro de hidrógeno (R-ZH, Z = S), se obtienen tioácido o tioésteres bisaciltiofosfínicos.

Así, el protocolo sintético tal como se analiza por la ecuación 3 da un fácil acceso a toda la paleta de derivados de ácido bisacilfosfínico, ácido bisaciltiofosfínico, tioácido bisacilfosfínico y tioácido bisaciltiofosfínico.

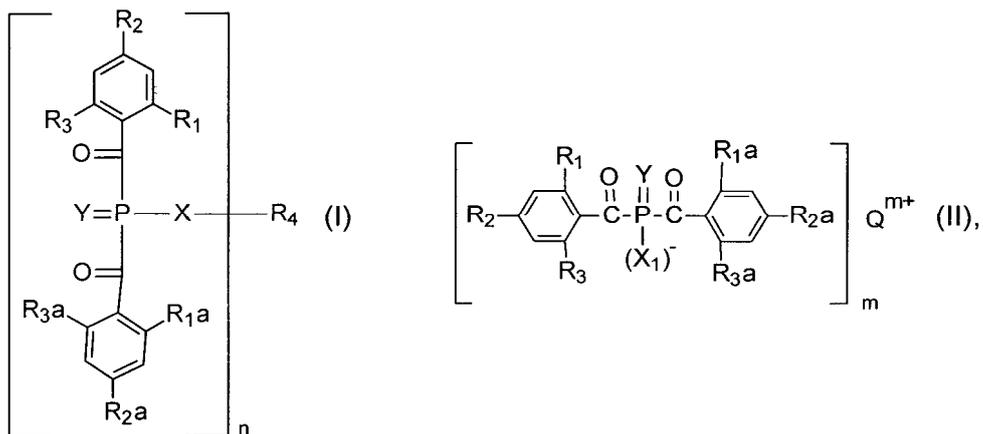
Si X en 3 es oxígeno o azufre, la sustitución del LG en 4 por un reactivo de amina o amoniaco (RR'-ZH, Z = N) proporciona amidas de ácido bisacilfosfínico o amidas de ácido bisaciltiofosfínico.

Su el residuo R en R-ZH contiene una funcionalidad fotoiniciadora, por ejemplo un grupo (A), (B), (C), (D), (E) (F) o (G) como se ha definido anteriormente o un segundo derivado de ácido bisacilfosfínico como en la estructura (I) con n = 2, se obtienen estructuras de fotoiniciador bifuncional mediante la reacción de intercambio. La funcionalidad de fotoiniciación puede ser a su vez un derivado de ácido bisacilfosfínico o puede ser cualquier otra estructura fotoiniciadora conocida. Dichas estructuras fotoiniciadoras son conocidas por el experto en la técnica y son, por ejemplo, fotoiniciadores de α -hidroxicetona, fotoiniciadores de α -aminocetona, fotoiniciadores de fenilgloxilato, fotoiniciadores de óxido de monoacilfosfina, fotoiniciadores de óxido de bisacilalquilfosfina, fotoiniciadores de tipo

benzofenona o fotoiniciadores de tipo tioxantosa. Como alternativa el resto fotoiniciador de R pueden ser distinto de un radical fotoiniciador. Son ejemplos restos de fotoiniciador catiónico tales como sales de sulfonio o yodonio, grupos generadores de fotoácidos (PAG) tales como sulfonatos de oxima o bases fotolatentes (PLB) tales como derivados de N-bencil 1,5-diazabicyclo[4.3.0]nonano.

5 La combinación de un resto de ácido bisacilfosfínico con un segundo resto radical fotoiniciador o con otro tipo de fotoiniciador es interesante para combinar las propiedades de dos restos fotoactivos diferentes en una molécula.

10 Por consiguiente, también hay un proceso para la preparación de compuestos de fórmula (I) o (II),



en donde

X, X₁ e Y son idénticos y son O o S;

R₄ es hidrógeno;

15 R₁, R₂, R₃, R_{1a}, R_{2a} y R_{3a} independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o halógeno;

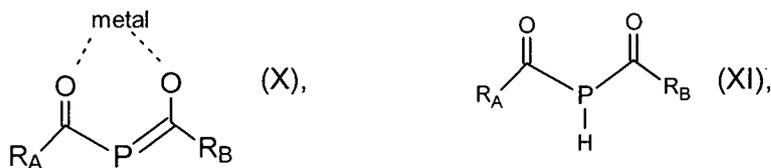
n es 1 o 2;

m es 1, 2 o 3;

Q representa uno o dos cationes inorgánicos u orgánicos con carga m⁺;

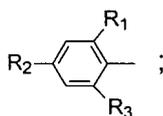
mediante

20 a1) hacer reaccionar un complejo metalizado de fosfina de la fórmula (X) o una fosfina de la fórmula (XI)

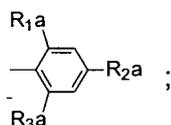


25 en donde

R_A es un grupo



30 R_B es un grupo



y

R₁, R₂, R₃, R_{1a}, R_{2a} y R_{3a} son como se han definido anteriormente;

5 con un agente de oxidación,
para obtener un compuesto de fórmula (I), en donde R₄ es hidrógeno y X e Y son O;

o

a2) hacer reaccionar un complejo metalizado de fosfina de la fórmula (X) o una fosfina de la fórmula (XI) tal como se han definido anteriormente,

10 con un agente de sulfuración
para obtener compuestos de fórmula (I), en donde R₄ es hidrógeno y X e Y son S;

o

a3) hacer reaccionar un complejo metalizado de fosfina de la fórmula (X) o una fosfina de la fórmula (XI) tal como se han definido anteriormente,

15 con un agente de oxidación, en presencia de una base,
para obtener compuestos de fórmula (II), en donde X₁ e Y son O;

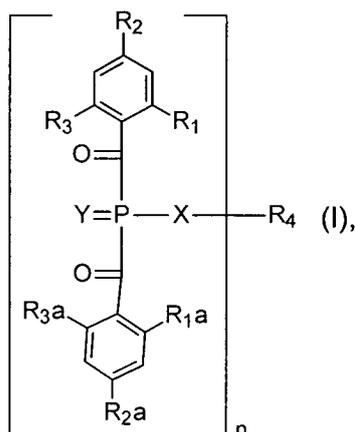
o

a4) hacer reaccionar un complejo metalizado de fosfina de la fórmula (X) o una fosfina de la fórmula (XI) tal como se han definido anteriormente,

20 con un agente de sulfuración en presencia de una base
para obtener compuestos de fórmula (II), en donde X₁ e Y son S.

También hay un proceso para la preparación de compuestos de ácido bisacilfosfínico y compuestos de ácido bisacilfosfínico de fórmula (I)

25



en donde

30 Y es O o S;
 X es un enlace directo;
 R₄ es halógeno; y
 R₁, R₂, R₃, R_{1a}, R_{2a}, R_{3a} y n son como se han definido anteriormente;
 haciendo reaccionar un compuesto

35 de fórmula (I), en donde R₄ es hidrógeno y X e Y son O,

o

de fórmula (I), en donde R₄ es hidrógeno y X e Y son S,

o

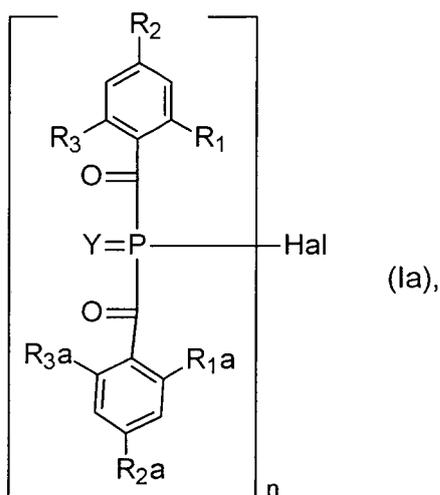
40 de fórmula (II), en donde X₁ e Y son O,

o

de fórmula (II), en donde X₁ e Y son S,

con un agente de halogenante para obtener un compuesto

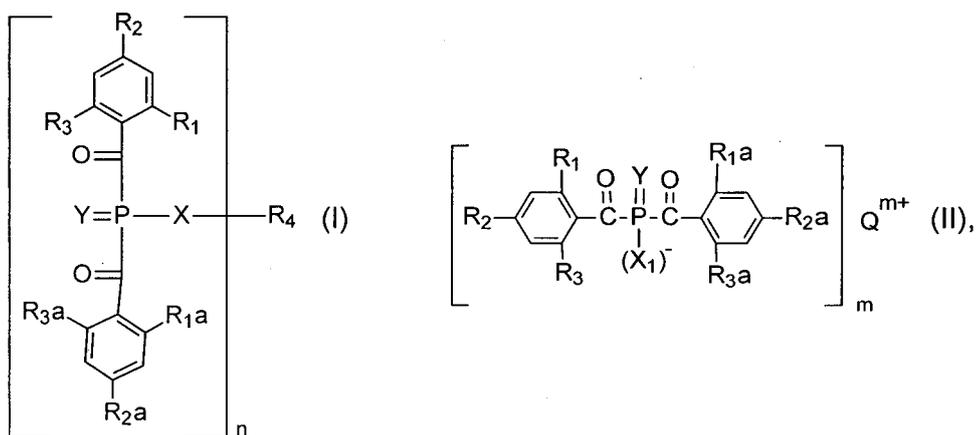
45



en donde n, R₁, R₂, R₃, R_{1a}, R_{2a}, R_{3a} e Y son como se han definido anteriormente y Al es Cl, Br o I, preferentemente Cl.

5

También se describe un proceso para la preparación de compuestos de la fórmula (I) o (II)



10 en donde

R₁, R₂, R₃, R_{1a}, R_{2a}, R_{3a}, Q e Y son como se han definido anteriormente;

X es O o S;

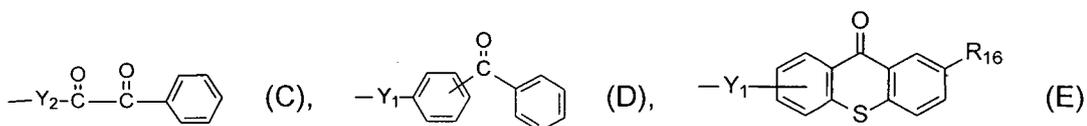
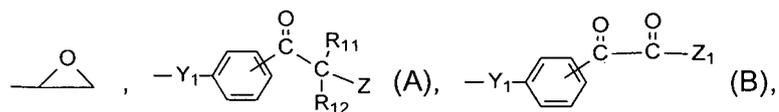
X₁ es O o S;

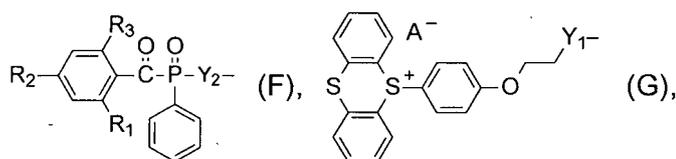
15

R₄, si n es 1, es (CO)R₆, (CO)OR₆, (CO)NR₅R₆, (SO₂)-R₆[Si(R₇)(R₈)]₀-Si(R₇)(R₈)(R₉), [Si(R₇)(R₈)-O]₀-Si(R₇)(R₈)(R₉)alquilo C₁-C₂₈, alquilo C₂-C₂₈ que está interrumpido por uno o más O, NR₅, S, (CO), (CO)O o SO₂; en donde dicho alquilo C₁-C₂₈ o alquilo C₂-C₂₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más sustituyentes *seleccionados entre el grupo que consiste en*

20

OH, haluro, arilo C₆-C₁₄, [Si(R₇)(R₈)]₀-Si(R₇)(R₈)(R₉), [Si(R₇)(R₈)-O]₀-Si(R₇)(R₈)(R₉), N(R₅)₂,





- propenoiloxi, 2-metilpropenoiloxi, cicloalquilo C₃-C₁₂ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH, El cicloalquilo C₃-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, NR₅ o S y cuyo cicloalquilo C₃-C₁₂ interrumpido está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH, y arilo C₆-C₁₄ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH; o R₄, si n es 1, es arilo C₆-C₁₀ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₂-C₂₀ que está interrumpido por uno o más O, alcoxi C₁-C₁₂ o por OH; o R₄ si n es 1 y X es NR₅, junto con R₅ y el átomo N forma un anillo de 5 o 6 miembros saturado que está sin interrumpir o interrumpido por O o NR₅ y cuyo anillo sin interrumpir o interrumpido por uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH; o R₄ si n es 1 es Cl, F o Br, con la condición de que X sea un enlace directo; R₄, si n = 2, es alqueno C₁-C₁₈ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alqueno C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo o por naftilo, alqueno C₂-C₁₈ interrumpido por uno o más O, NR₅, S, (CO), O(CO)O, (NH)(CO)O, O(CO)(NH), O(CO) o (CO)O cuyo alqueno C₂-C₁₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alqueno C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo, naftilo o por hidroxialquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₁₈ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH, alqueno C₂-C₁₈ que está interrumpido por uno o más O o NR₅ cuyo alqueno C₂-C₁₈ está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH, cicloalqueno C₅-C₈ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alqueno C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo, naftilo o por hidroxialquilo C₁-C₈, cicloalqueno C₅-C₈ que está interrumpido por uno o más O o NR₅ cuyo cicloalqueno C₅-C₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH, arileno C₆-C₁₀ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alqueno C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo, naftilo o por hidroxialquilo C₁-C₈; o R₄, si n = 2, es (CO)R₁₀(CO); (CO)O-R₁₀-O(CO); (CO)NR₅-R₁₀-NR₅(CO), [Si(R₇)(R₈)]_p; [Si(R₇)(R₈-O)]_p; o R₄, si n = 2, es alqueno C₁₀-C₅₀ que está interrumpido por uno o más grupos *seleccionados entre el grupo que consiste en* O, (CO), NR₅ y NR₁₇, cuyo alqueno C₁₀-C₅₀ interrumpido está sustituido con uno o más OH; A es PF₆, SbF₆, AsF₆ o B(C₆F₅)₄; R₅ es hidrógeno, (CO)R₆, fenilo, alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₂-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, en donde dicho alquilo C₁-C₁₂ o alquilo C₂-C₁₂ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más cicloalquilo C₃-C₇, OH o por NCO, cicloalquilo C₃-C₁₂ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, OH o por NCO; R₆ es alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₂-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, en donde dicho alquilo C₁-C₁₂ o alquilo C₂-C₁₂ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más cicloalquilo C₃-C₇, OH, NCO o por fenilo que está sustituido con NCO; o R₆ es cicloalquilo C₃-C₁₂, alqueno C₂-C₁₀ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, OH o alcoxi C₁-C₄; o R₆ es arilo C₆-C₁₄ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, NCO o por alquilo C₁-C₁₂ sustituido con NCO; o R₅ y R₆ junto con el átomo de N forman un anillo saturado de 5 o 6 miembros que está sin interrumpir o interrumpido por O o NR₅ y cuyo anillo sin interrumpir o interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH; R₇, R₈ y R₉ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄, arilo C₆-C₁₄ o alcoxi C₁-C₄; R₁₀ es alqueno C₂-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈ que está interrumpido por uno o más O, NR₅ o S, en donde dicho alqueno C₂-C₁₈ o alqueno C₂-C₁₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH; m es 1, 2 o 3; o es 0-10; p es 1-10; Y₁ es un enlace, O, S, NR₅, O(CO)-* u O(CO)-CH₂-O-*, donde el asterisco denota el enlace al anillo fenilo del grupo (A), (B), (D) o (E); Y₂ es un enlace, O, S o NR₅; R₁₁ y R₁₂ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₁₀, alqueno C₂-C₁₀ o fenil-C₁-C₄-alquilo que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄ o R₁₁ y R₁₂ junto con el átomo de C al cual están unidos son ciclohexilo o ciclopentilo; Z es OH o NR₁₃R₁₄; Z₁ es alcoxi C₁-C₁₂ o alcoxi C₂-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, donde dicho alcoxi C₁-C₁₂ o alcoxi C₂-C₁₂ interrumpido está sin sustituir o sustituido con OH; R₁₃ y R₁₄ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₁-C₁₂ que está sustituido con uno o más OH o

halógeno; o R₁₃ y R₁₄ junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 5 o 6 miembros insaturado o saturado, cuyo anillo está sin interrumpir o interrumpidos por O o NR₁₅;

R₁₅ es alquilo C₁-C₄;

R₁₆ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄;

5 R₁₇ es (CO)-O-CH₂CH₂-O(CO)-CH=CH₂;
haciendo reaccionar un compuesto

de fórmula (I), en donde R₄ es hidrógeno y X e Y son O,

o

10 de fórmula (I), en donde R₄ es hidrógeno y X e Y son S,

o

de fórmula (II), en donde X₁ e Y son O,

o

de fórmula (II), en donde X₁ e Y son S,

15

con un reactivo electrófilo adecuado.

Además se describe un proceso para la preparación de compuestos de la fórmula (I) o (II), tal como se ha definido anteriormente, en donde

20

R₁, R₂, R₃, R_{1a}, R_{2a}, R_{3a}, Q e Y son como se han definido anteriormente;

X es O o S o NR₅;

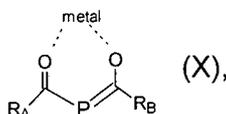
R₄ tiene una de las definiciones dadas previamente;

25 haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (Ia) tal como se ha definido anteriormente con un reactivo nucleófilo adecuado.

La preparación de compuestos complejos de fosfina-metal (X) se conocen en la técnica anterior y se describe, por ejemplo, en el documento WO 2006/056542.

30

Los compuestos

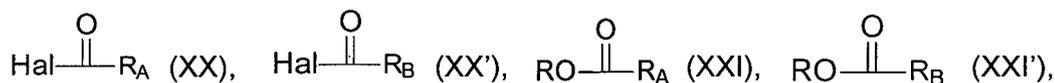


35 en donde R_A y R_B son como se han definido anteriormente, se preparan por ejemplo mediante

(i) poner en contacto el fósforo elemental [P]_∞ o preferentemente P(Hal)₃ con un metaloide o metal reductor, opcionalmente en presencia de un catalizador o un activador, en un disolvente para obtener fosfuros metálicos Me_vP_w; en donde por ejemplo v es 1-6 y w es 1-16;

40 (ii) añadir una fuente de protones, por ejemplo un alcohol estéricamente impedido, opcionalmente en presencia de un catalizador o un activador, para obtener fosfuros de dihidrógeno de metal o metaloide MePH₂;

(iii) posterior reacción con haluros ácidos z de fórmula (XX) o/y (XX') o/y ésteres de ácido carboxílico (2-z) de fórmula (XXI) o/y (XXI')

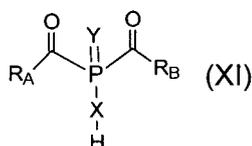


45

en donde R es el residuo de un alcohol y R_A y R_B son como se han definido anteriormente y z es 0, 1 o 2.

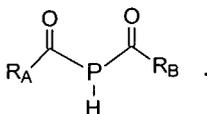
Los compuestos de fórmula (XI)

50



se obtienen, por ejemplo, haciendo reaccionar los compuestos de fórmula (X) con una fuente de protones seguido de

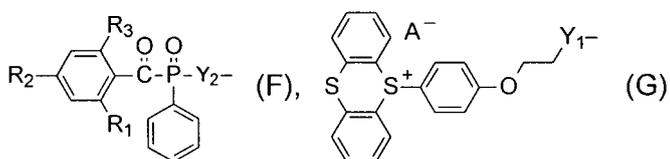
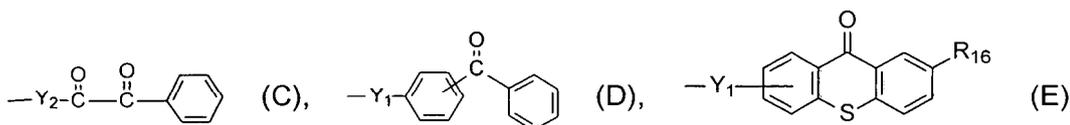
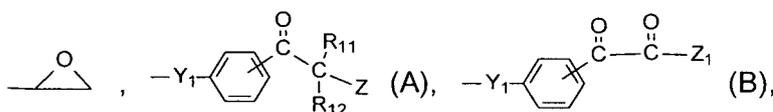
oxidación o sulfuración del hidruro resultante



5 Por consiguiente, hay un proceso para la preparación de compuestos de la fórmula (I) o (II), en donde

X, X₁ e Y son idénticos y son O o S;

10 R₄ es (CO)R₆, (CO)OR₆, (CO)NR₅R₆, (SO₂)-R₆, [Si(R₇)(R₈)₀-Si(R₇)(R₈)(R₉), [Si(R₇)(R₈)-O]₀-Si(R₇)(R₈)(R₉), alquilo C₁-C₂₈, alquilo C₂-C₂₈ que está interrumpido por uno o más O, NR₅, S, (CO), (CO)O o SO₂; en donde dicho alquilo C₁-C₂₈ o alquilo C₂-C₂₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en OH, haluro, arilo C₆-C₁₄, [Si(R₇)(R₈)₀-Si(R₇)(R₈)(R₉), [Si(R₇)(R₈)-O]₀-Si(R₇)(R₈)(R₉), N(R₅)₂,



15 propenoiloxi, 2-metilpropenoiloxi, cicloalquilo C₃-C₁₂ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH, El cicloalquilo C₃-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, NR₅ o S y cuyo cicloalquilo C₃-C₁₂ interrumpido está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH, y arilo C₆-C₁₄ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH;

20 o R₄, si n es 1, es arilo C₆-C₁₀ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₂-C₂₀ que está interrumpido por uno o más O, alcoxi C₁-C₁₂ o por OH;

o R₄ si n es 1 y X es NR₅, junto con R₅ y el átomo N forma un anillo de 5 o 6 miembros saturado que está sin interrumpir o interrumpido por O o NR₅ y cuyo anillo sin interrumpir o interrumpido por uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH,

25 o R₄ si n es 1 es Cl, F o Br, con la condición de que X sea un enlace directo;

R₄, si n = 2, es alquilenilo C₁-C₁₈ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alquenilo C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo o por naftilo, alquilenilo C₂-C₁₈ interrumpido por uno o más O, NR₅, S, (CO), O(CO)O, (NH)(CO)O, O(CO)(NH), O(CO) o (CO)O cuyo alquilenilo C₂-C₁₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alquenilo C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo, naftilo o por hidroxialquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₁₈ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH, alquenilo C₂-C₁₈ que está interrumpido por uno o más O o NR₅ cuyo alquenileno C₂-C₁₈ está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH,

35 cicloalquilenilo C₅-C₈ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alquenilo C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo, naftilo o por hidroxialquilo C₁-C₈, cicloalquilenilo C₅-C₈ que está interrumpido por uno o más O o NR₅ cuyo cicloalquilenilo C₅-C₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH,

arileno C₆-C₁₀ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alquenilo C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo, naftilo o por hidroxialquilo C₁-C₈;

40 o R₄, si n = 2, es (CO)R₁₀(CO); (CO)O-R₁₀-O(CO); (CO)NR₅-R₁₀-NR₅(CO), [Si(R₇)(R₈)_p]; [Si(R₇)(R₈)-O]_p;

o R₄, si n = 2, es alquilenilo C₁₀-C₅₀ que está interrumpido por uno o más grupos seleccionados entre el grupo que consiste en

O, (CO), NR₅ y NR₁₇, cuyo alquileo C₁₀-C₅₀ interrumpido está sustituido con uno o más OH;

A es PF₆, SbF₆, AsF₆ o B(C₆F₅)₄;

R₅ es hidrógeno, (CO)R₆, fenilo, alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₂-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, en donde dicho alquilo C₁-C₁₂ o alquilo C₂-C₁₂ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más cicloalquilo C₃-C₇, OH o por NCO, cicloalquilo C₃-C₁₂ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, OH o por NCO;

R₆ es alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₂-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, en donde dicho alquilo C₁-C₁₂ o alquilo C₂-C₁₂ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más cicloalquilo C₃-C₇, OH, NCO o por fenilo que está sustituido con NCO;

o R₆ es cicloalquilo C₃-C₁₂, alqueno C₂-C₁₀ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, OH o alcoxi C₁-C₄;

o R₆ es arilo C₆-C₁₄ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, NCO o por alquilo C₁-C₁₂ sustituido con NCO;

o R₅ y R₆ junto con el átomo de N forman un anillo saturado de 5 o 6 miembros que está sin interrumpir o interrumpido por O o NR₅ y cuyo anillo sin interrumpir o interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH;

R₇, R₈ y R₉ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄, arilo C₆-C₁₄ o alcoxi C₁-C₄;

R₁₀ es alquileo C₂-C₁₈, alquileo C₂-C₁₈ que está interrumpido por uno o más O, NR₅ o S, en donde dicho alquileo C₂-C₁₈ o alquileo C₂-C₁₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH;

m es 1, 2 o 3;

o es 0-10;

p es 1-10;

Q representa uno o dos cationes inorgánicos u orgánicos con carga m⁺;

Y₁ es un enlace, O, S, NR₅, O(CO)-* u O(CO)-CH₂-O-*, donde el asterisco denota el enlace al anillo fenilo del grupo (A), (B), (D) o (E);

Y₂ es un enlace, O, S o NR₅;

R₁₁ y R₁₂ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₁₀, alqueno C₂-C₁₀ o fenil-C₁-C₄-alquilo que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄ o R₁₁ y R₁₂ junto con el átomo de C al cual están unidos son ciclohexilo o ciclopentilo;

Z es OH o NR₁₃R₁₄;

Z₁ es alcoxi C₁-C₁₂ o alcoxi C₂-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, donde dicho alcoxi C₁-C₁₂ o alcoxi C₂-C₁₂ interrumpido está sin sustituir o sustituido con OH;

R₁₃ y R₁₄ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₁-C₁₂ que está sustituido con uno o más OH o halógeno; o R₁₃ y R₁₄ junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 5 o 6 miembros insaturado o saturado, cuyo anillo está sin interrumpir o interrumpidos por O o NR₁₅;

R₁₅ es alquilo C₁-C₄;

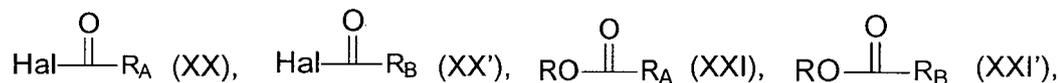
R₁₆ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄; y

R₁₇ es (CO)-O-CH₂CH₂-O(CO)-CH=CH₂;

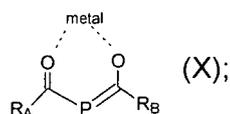
(i) poniendo en contacto fósforo elemental [P]_∞ o preferentemente P(Hal)₃ con un metal reductor, opcionalmente en presencia de un catalizador o un activador, en un disolvente para obtener fosfuros metálicos Me_vP_w; en donde por ejemplo v es 4-6 y w es 4-6;

(ii) añadir una fuente de protones, por ejemplo un alcohol estéricamente impedido, opcionalmente en presencia de un catalizador o un activador, para obtener fosfuros de hidrógeno metálicos MePH₂;

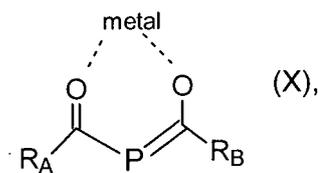
(iii) posterior reacción con haluros ácidos z de fórmula (XX) o/y (XX') o/y ésteres de ácido carboxílico (2-z) de fórmula (XXI) o/y (XXI')



en donde R es el residuo de un alcohol y R_A y R_B son como se han definido anteriormente y z es 0, 1 o 2 para obtener un compuesto metalado de fórmula

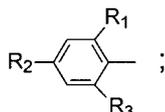


a1) hacer reaccionar el complejo de fosfina metalizado de la fórmula (X) o una fosfina de la fórmula (XI)

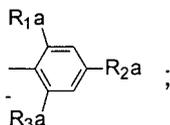


en donde

5 RA



10 RB es un grupo



y

15 R₁, R₂, R₃, R_{1a}, R_{2a} y R_{3a} son como se han definido anteriormente;

con un agente de oxidación,

para obtener un compuesto de fórmula (I), en donde R₄ es hidrógeno y X e Y son O:

o

20 a2) hacer reaccionar un complejo metalizado de fosfina de la fórmula (X) o una fosfina de la fórmula (XI) tal como se han definido anteriormente,

con un agente de sulfuración

para obtener compuestos de fórmula (I), en donde R₄ es hidrógeno y X e Y son S;

o

25 a3) hacer reaccionar un complejo metalizado de fosfina de la fórmula (X) o una fosfina de la fórmula (XI) tal como se han definido anteriormente,

con un agente de oxidación, en presencia de una base,

para obtener compuestos de fórmula (II), en donde X₁ e Y son O;

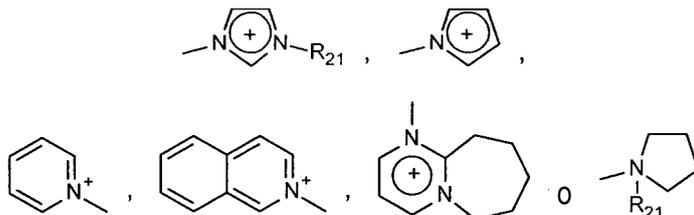
o

30 a4) hacer reaccionar un complejo metalizado de fosfina de la fórmula (X) o una fosfina de la fórmula (XI) tal como se han definido anteriormente,

con un agente de sulfuración en presencia de una base

para obtener compuestos de fórmula (II), en donde X₁ e Y son S.

35 Además, hay un proceso para la preparación de compuestos de la fórmula (II), tal como se ha definido anteriormente, en donde Q representa un catión metálico, como por ejemplo Cu, Ag o Au o un catión orgánico tal como, por ejemplo, cationes de amonio tales como



40 o metil(trisooctil)amonio, caracterizado porque después de cualquiera de los procesos tal como se definen anteriormente, se realiza la correspondiente reacción de intercambio iónico.

Además, hay un proceso para la preparación de compuestos de la fórmula (II), tal como se ha definido

anteriormente, en donde Q representa un catión metálico, como por ejemplo Cu, Ag o Au, caracterizado porque en cualquiera de los procesos tal como se definen anteriormente el intermedio en donde X es O y R₄ es hidrógeno se hace reaccionar directamente con una sal metálica o una sal compleja metálica, tal como, por ejemplo, CuSO₄·5H₂O, con la condición de que el anión y/o los ligandos adicionales de la sal de metal sea capaz de aceptar los protones.

Se prefieren compuestos de la fórmula (I) o (II), en donde

R₁, R₂, R₃, R_{1a}, R_{2a} y R_{3a} independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄;

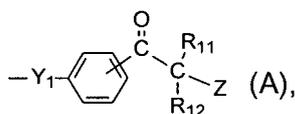
X es O, NR₅ o S; o, si R₄ es Cl, X es un enlace directo;

Y es O o S;

n es 1 o 2;

R₄, si n es 1, es

hidrógeno, (CO)NR₅R₆, [Si(R₇)(R₈)-O]_o-Si(R₇)(R₈)(R₉), alquilo C₁-C₂₈, alquilo C₂-C₂₈ que está interrumpido por uno o más O; en donde dicho alquilo C₁-C₂₈ o alquilo C₂-C₂₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en OH,



y cicloalquilo C₃-C₁₂;

o R₄, si n es 1, es arilo C₆-C₁₀;

o R₄ si n es 1 es Cl, con la condición de que X sea un enlace directo;

R₄, si n = 2, es [Si(R₇)(R₈)-O]_p o alquilenos C₂-C₁₈ interrumpido por uno o más O;

R₅ es hidrógeno;

R₆ es cicloalquilo C₃-C₁₂;

R₇, R₈ y R₉ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄;

X₁ es O o S;

m es 1;

o es 0;

p es 1;

Q como catión inorgánico u orgánico es un metal alcalino, Cu²⁺, (tetra(alquil C₁-C₈)amonio, tris(alquil C₁-C₄)amonio, ciclohexilamonio o 1H-diazol);

Y₁ es un enlace, O, S o NR₅;

R₁₁ y R₁₂ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₁₀ o fenil-alquilo C₁-C₄;

Z es OH o NR₁₃R₁₄;

R₁₃ y R₁₄ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₁₂; o R₁₃ y R₁₄ junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo saturado de 6 miembros, cuyo anillo está interrumpido por O;

con la condición de que

(i) so n es 1, R₁, R₂ y R₃ como alquilo C₁-C₄ son CH₃ y X es O, R₄ como alquilo C₁-C₂₈ no es metilo, etilo, *n*-propilo, 2-propilo, *n*-butilo, 1-metil-prop-1-ilo, *terc*-butilo, *n*-hexilo.

Son interesantes los compuestos de la fórmula (I) o (II) tal como se han definido anteriormente con las condiciones (i'), (ii), (iii), en donde la condición (i') es (i') si n es 1, R₁, R₂ y R₃ como alquilo C₁-C₄ son CH₃ y X es O, R₄ como alquilo C₁-C₂₈ no es alquilo C₁-C₁₈; y las condiciones (ii) y (iii) son como se han definido anteriormente.

Son más interesantes los compuestos de la fórmula (I) tal como se han definido anteriormente, en donde R₄ es halógeno, en particular Cl y X es un enlace directo.

Se debe poner énfasis en los compuestos de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente.

En particular son interesantes los compuestos de la fórmula (I), en donde n es 1.

Otros compuestos interesantes de fórmula (I) son aquellos, en donde n es 2, X es O un R₄ es alquilenos C₂-C₁₈ interrumpido por uno o más O, que está sin sustituir o sustituido con OH, en particular R₄ es alquilenos C₂-C₁₈ interrumpido por uno o más O, que está por OH.

Son de más interés los compuestos de la fórmula (I), en los que n es 1 o 2;

X es O y R₄ es alquilenos C₂-C₁₈ interrumpido por uno o más O, que está sin sustituir o sustituido con OH, en particular R₄ es alquilenos C₂-C₁₈ interrumpido por uno o más O, que está por OH;

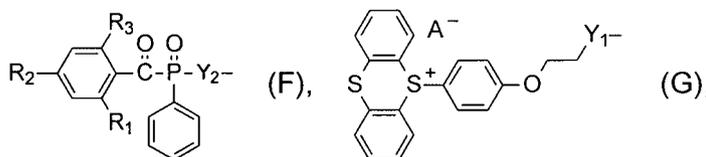
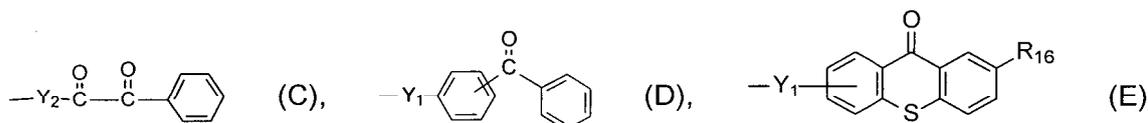
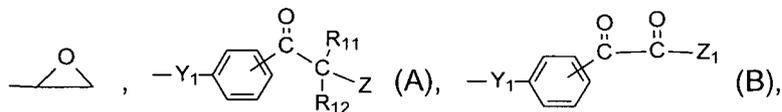
o

en donde X es S o NR₅ y

R₄, si n es 1, es

hidrógeno, (CO)R₆, (CO)OR₆, (CO)NR₅R₆, (SO₂)-R₆, [Si(R₇)(R₈)]₀-Si(R₇)(R₈)(R₉), [Si(R₇)(R₈)-O]₀-Si(R₇)(R₈)(R₉),

5 alquilo C₁-C₂₈, alquilo C₂-C₂₈ que está interrumpido por uno o más O, NR₅, S, (CO), (CO)O o SO₂; en donde dicho alquilo C₁-C₂₈ o alquilo interrumpido C₂-C₂₈ está sin sustituir o sustituido con uno o más sustituyentes *seleccionados entre el grupo que consiste en* OH, haluro, arilo C₆-C₁₄, [Si(R₇)(R₈)]₀-Si(R₇)(R₈)(R₉), [Si(R₇)(R₈)-O]₀-Si(R₇)(R₈)(R₉), N(R₅)₂,



10 propenoiloxi, 2-metilpropenoiloxi, cicloalquilo C₃-C₁₂ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH, El cicloalquilo C₃-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, NR₅ o S y cuyo cicloalquilo C₃-C₁₂ interrumpido está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH,

15 y arilo C₆-C₁₄ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH; o R₄, si n es 1, es arilo C₆-C₁₀ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₂-C₂₀ que está interrumpido por uno o más O, alcoxi C₁-C₁₂ o por OH;

o R₄ si n es 1 y X es NR₅, junto con R₅ y el átomo N forma un anillo de 5 o 6 miembros saturado que está sin interrumpir o interrumpido por O o NR₅ y cuyo anillo sin interrumpir o interrumpido por uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH;

20 o R₄ si n es 1 es Cl, F o Br, con la condición de que X sea un enlace directo;

R₄, si n = 2, es

25 alqueno C₁-C₁₈ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alqueno C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo o por naftilo, alqueno C₂-C₁₈ interrumpido por uno o más O, NR₅, S, (CO), O(CO)O, (NH)(CO)O, O(CO)(NH), O(CO) o (CO)O cuyo alqueno C₂-C₁₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alqueno C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo, naftilo o por hidroxialquilo C₁-C₈,

30 alqueno C₂-C₁₈ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH, alqueno C₂-C₁₈ que está interrumpido por uno o más O o NR₅ cuyo alqueno C₂-C₁₈ está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH,

35 cicloalqueno C₅-C₈ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alqueno C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo, naftilo o por hidroxialquilo C₁-C₈, cicloalqueno C₅-C₈ que está interrumpido por uno o más O o NR₅ cuyo cicloalqueno C₅-C₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH,

40 arileno C₆-C₁₀ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alqueno C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo, naftilo o por hidroxialquilo C₁-C₈;

o R₄, si n = 2, es (CO)R₁₀(CO); (CO)O-R₁₀-O(CO); (CO)NR₅-R₁₀-NR₅(CO), [Si(R₇)(R₈)]_p; [Si(R₇)(R₈)-O]_p;

45 o R₄, si n = 2, es alqueno C₁₀-C₅₀ que está interrumpido por uno o más grupos *seleccionados entre el grupo que consiste en* O, (CO), NR₅ y NR₁₇, cuyo alqueno C₁₀-C₅₀ interrumpido está sustituido con uno o más OH;

A es PF₆, SbF₆, AsF₆ o B(C₆F₅)₄;

40 **R₅** es hidrógeno, (CO)R₆, fenilo, alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₂-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, en donde dicho alquilo C₁-C₁₂ o alquilo C₂-C₁₂ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más cicloalquilo C₃-C₇, OH o por NCO, cicloalquilo C₃-C₁₂ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, OH o por NCO;

45 **R₆** es alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₂-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, en donde dicho alquilo C₁-C₁₂ o alquilo C₂-C₁₂ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más cicloalquilo C₃-C₇, OH, NCO o por fenilo que está sustituido con NCO; o R₆ es cicloalquilo C₃-C₁₂, alqueno C₂-C₁₀ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, OH o alcoxi C₁-C₄;

o R₆ es arilo C₆-C₁₄ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, NCO o por alquilo C₁-C₁₂

sustituido con NCO;

o R₅ y R₆ junto con el átomo de N forman un anillo saturado de 5 o 6 miembros que está sin interrumpir o interrumpido por O o NR₅ y cuyo anillo sin interrumpir o interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH;

5 **R₇, R₈ y R₉** independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄, arilo C₆-C₁₄ o alcoxi C₁-C₄; **R₁₀** es alquileno C₂-C₁₈, alquileno C₂-C₁₈ que esta interrumpido por uno o más O, NR₅ o S, en donde dicho alquileno C₂-C₁₈ o alquileno C₂-C₁₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH;

m es 1,2 o 3, preferentemente 1 o 2;

o es 0-10;

10 **p** es 1-10;

Y₁ es un enlace, O, S, NR₅, O(CO)-* u O(CO)-CH₂-O-*, donde el asterisco denota el enlace al anillo fenilo del grupo (A), (B), (D) o (E);

Y₂ es un enlace, O, S o NR₅;

15 **R₁₁ y R₁₂** independientemente entre sí son alquilo C₁-C₁₀, alqueno C₂-C₁₀ o fenil-C₁-C₄-alquilo que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄ o R₁₁ y R₁₂ junto con el átomo de C al cual están unidos son ciclohexilo o ciclopentilo;

Z es OH o NR₁₃R₁₄;

Z₁ es alcoxi C₁-C₁₂ o alcoxi C₂-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, donde dicho alcoxi C₁-C₁₂ o alcoxi C₂-C₁₂ interrumpido está sin sustituir o sustituido con OH;

20 **R₁₃ y R₁₄** independientemente entre sí son alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₁-C₁₂ que está sustituido con uno o más OH o halógeno; o R₁₃ y R₁₄ junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 5 o 6 miembros insaturado o saturado, cuyo anillo está sin interrumpir o interrumpidos por O o NR₁₅;

R₁₅ es alquilo C₁-C₄;

R₁₆ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄; y

25 **R₁₇** es (CO)-O-CH₂CH₂-O(CO)-CH=CH₂;

con la condición de que

(iii) si n es 1, R₁ y R₃ como alcoxi C₁-C₄ son metoxi, R₂ es hidrógeno y X es NR₅ y R₄ junto con R₅ y el átomo de N forman un anillo saturado de 5 o 6 miembros, dicho anillo no es piperid-1-ilo.

30 Son de más interés los compuestos de la fórmula (II), en donde

m es 1,2 o 3, en particular 2;

R₁, R₂, R₃, R_{1a}, R_{2a} y R_{3a} son como se han definido anteriormente;

X₁ es O; y

Q es Ag, Au, Cu, en particular Cu.

35 R₁, R₂, R₃, R_{1a}, R_{2a} y R_{3a} por ejemplo independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o halógeno; en particular alquilo C₁-C₄. Por ejemplo R₁, R₂ y R₃ son idénticos. O por ejemplo R_{1a}, R_{2a} y R_{3a} son idénticos. Preferentemente R₁, R₂ y R₃, y R_{1a}, R_{2a} y R_{3a} son idénticos.

Es más preferido R₁, R₂ y R₃ son CH₃

X es por ejemplo O, NR₅ o S; o, si R₄ es Cl, F o Br, X es un enlace directo; X en particular es O o, si R₄ es Cl, F o Br,

40 X es un enlace directo. Por ejemplo X es O.

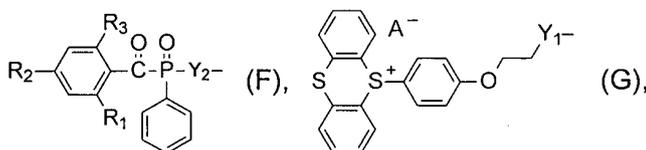
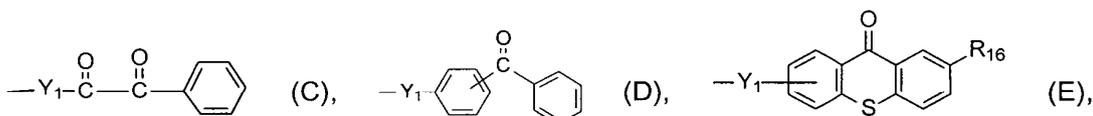
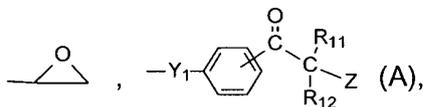
Interesantemente X es, por ejemplo, un enlace directo y R₄ es Cl.

X es por ejemplo S o NR₅.

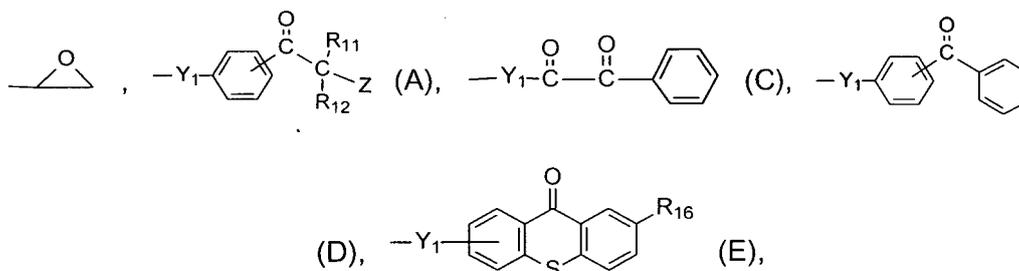
X es por ejemplo S.

Y es O o S; en particular Y es O.

45 R₄, si n es 1, es por ejemplo hidrógeno, (CO)R₆, (CO)OR₆, (CO)NR₅R₆, (SO₂)R₆, alquilo C₁-C₂₈, alquilo C₂-C₂₈ que está interrumpido por uno o más O, NR₅ o S; en donde dicho alquilo C₁-C₂₈ o alquilo C₂-C₂₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más sustituyentes *seleccionados entre el grupo que consiste en* OH, N(R₅)₂,

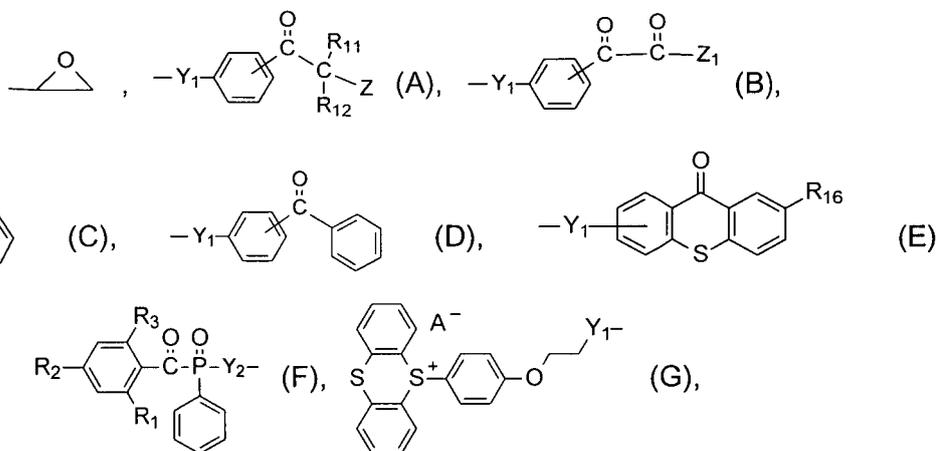


propenoiloxi y 2-metilpropenoiloxi; o R₄, si n es 1, es arilo C₆-C₁₀ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₁₂; o R₄ si n es 1 y X es NR₅, junto con R₅ y el átomo N forma un anillo de 5 o 6 miembros saturado que está sin interrumpir o interrumpido por O o NR₅ y cuyo anillo sin interrumpir o interrumpido por uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH; o R₄ si n es 1 es Cl, F o Br, con la condición de que X sea un enlace directo. O R₄, si n es 1, es por ejemplo alquilo C₁-C₂₈ o alquilo C₂-C₂₈ que está interrumpido por uno o más O, NR₅ o S; en donde dicho alquilo C₁-C₂₈ o alquilo C₂-C₂₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más sustituyentes *seleccionados entre el grupo que consiste en* OH, haluro, arilo C₆-C₁₄, [Si(R₇)(R₈)]₀-Si(R₇)(R₈)(R₉), [Si(R₇)(R₈)-O]₀-Si(R₇)(R₈)(R₉), N(R₅)₂,



15 propenoiloxi, 2-metilpropenoiloxi, cicloalquilo C₃-C₁₂ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH, El cicloalquilo C₃-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, NR₅ o S y cuyo cicloalquilo C₃-C₁₂ interrumpido está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH, y arilo C₆-C₁₄ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH.

20 O R₄, si n es 1, es por ejemplo hidrógeno, (CO)R₆, (CO)OR₆, (CO)NR₅R₆, (SO₂)-R₆, [Si(R₇)(R₈)]₀-Si(R₇)(R₈)(R₉), [Si(R₇)(R₈)-O]₀-Si(R₇)(R₈)(R₉), alquilo C₁-C₂₈, alquilo C₂-C₂₈ que está interrumpido por uno o más O, NR₅, S, (CO), (CO)O o SO₂; en donde dicho alquilo C₁-C₂₈ o alquilo C₂-C₂₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más sustituyentes *seleccionados entre el grupo que consiste en* OH, haluro, arilo C₆-C₁₄, [Si(R₇)(R₈)]₀-Si(R₇)(R₈)(R₉), [Si(R₇)(R₈)-O]₀-Si(R₇)(R₈)(R₉), N(R₅)₂,



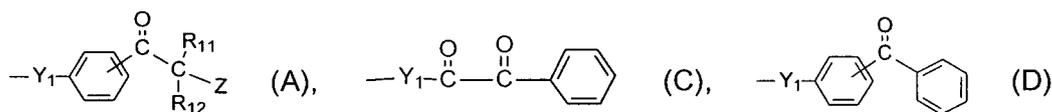
30 cicloalquilo C₃-C₁₂ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH, cicloalquilo C₃-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, NR₅ o S y cuyo cicloalquilo C₃-C₁₂ interrumpido está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH,

35 y arilo C₆-C₁₄ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH; o R₄, si n es 1, es arilo C₆-C₁₀ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₂-C₂₀ que está interrumpido por uno o más O, alcoxi C₁-C₁₂ o por OH;

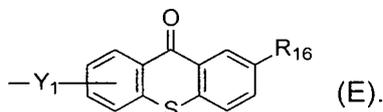
40 o R₄ si n es 1 y X es NR₅, junto con R₅ y el átomo N forma un anillo de 5 o 6 miembros saturado que está sin interrumpir o interrumpido por O o NR₅ y cuyo anillo sin interrumpir o interrumpido por uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH;

o R₄ si n es 1 es Cl, F o Br, con la condición de que X sea un enlace directo.

45 O R₄, si n es 1, es por ejemplo alquilo C₁-C₂₈ o alquilo C₂-C₂₈ que está interrumpido por uno o más O, NR₅ o S; en donde dicho alquilo C₁-C₂₈ o alquilo C₂-C₂₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más sustituyentes *seleccionados entre el grupo que consiste en*



y



5

O R₄, si n es 1, es por ejemplo alquilo C₂-C₂₈ que está interrumpido por uno o más O y está sin sustituir o sustituido con OH.

10 **R₄, si n = 2**, es por ejemplo alquileo C₁-C₁₈ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alquenido C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo o por naftilo; o R₄, si n = 2, es (CO)R₁₀(CO); (CO)O-R₁₀-O(CO); (CO)NR₅-R₁₀-NR₅(CO), [Si(R₇)(R₈)]_p; [Si(R₇)(R₈-O)]_p; o R₄, si n = 2, es alquileo C₄-C₅₀ que está interrumpido por uno o más grupos *seleccionados entre el grupo que consiste en O, (CO), NR₅ y NR₁₇*, cuyo alquileo C₁₀-C₅₀ está sustituido con uno o más OH.

15

O R₄, si n es 2, es por ejemplo alquileo C₄-C₅₀ que está interrumpido por uno o más O y está sin sustituir o sustituido con OH.

20 O R₄, si n es 2, es por ejemplo alquileo C₂-C₁₈ interrumpido por uno o más O, que está sin sustituir o sustituido con OH. En particular R₄ es alquileo C₂-C₁₈ interrumpido por uno o más O, que está sin sustituir o sustituido con OH.

R₅ es por ejemplo hidrógeno, fenilo o alquilo C₁-C₁₂.

25

R₆ es por ejemplo alquilo C₁-C₁₂ o cicloalquilo C₃-C₁₂; o R₅ y R₆ junto con el átomo de N forman un anillo saturado de 5 o 6 miembros que está sin interrumpir o interrumpido por O o NR₅. O R₆ es por ejemplo alquilo C₁-C₁₂ o cicloalquilo C₃-C₁₂; o R₅ y R₆ junto con el átomo de N forman un anillo morfolino.

30 O R₆ es por ejemplo alquilo C₁-C₁₂ o cicloalquilo C₃-C₁₂, en particular cicloalquilo C₃-C₁₂, por ejemplo ciclohexilo.

R₇, R₈ y R₉ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄, arilo C₆-C₁₄ o alcoxi C₁-C₄; en particular son alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄, preferentemente son metilo o metoxi.

35 R₁₀ es por ejemplo alquileo C₂-C₁₈, alquileo C₂-C₁₈ que esta interrumpido por uno o más O, NR₅ o S, en donde dicho alquileo C₂-C₁₈ o alquileo C₂-C₁₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH; en particular alquileo C₂-C₁₈.

40 X₁ es O o S; en particular O.

40

m es 1 o 2; preferentemente m es 1.

También son interesantes los compuestos de la fórmula (II), en donde m es 2.

45 o es 0-10; o por ejemplo 0-5.

p es 1-10; o por ejemplo 1-5.

50 Y₁ es un enlace, O, S, NR₅, O(CO)-* u O(CO)-CH₂-O-*, donde el asterisco denota el enlace al anillo fenilo del grupo (A), (B), (D) o (E). En particular Y₁ representa un enlace, O, S, NR₅, preferentemente un enlace, O o NR₅.

R₁₁ y R₁₂ por ejemplo independientemente entre sí son alquilo C₁-C₁₀, alquenido C₂-C₁₀ o fenil-alquilo C₁-C₄ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄ o R₁₁ y R₁₂ junto con el átomo de C al que están unidos son ciclohexilo o ciclopentilo.

55

O R₁₁ y R₁₂ por ejemplo independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄, alquenido C₂-C₅ o bencilo, que está sin sustituir o sustituido con metilo o R₁₁ y R₁₂ junto con el átomo de C al que están unidos son ciclohexilo.

Z es OH o NR₁₃R₁₄; en particular OH.

60

Z₁ es por ejemplo alcoxi C₁-C₁₂ o alcoxi C₂-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, en donde dicho alcoxi C₁-C₁₂ o alcoxi C₂-C₁₂ interrumpido está sin sustituir o sustituido con OH.

Z₁ es alcoxi C₁-C₁₂, en particular alcoxi C₁-C₄.

5 R₁₃ y R₁₄ por ejemplo independientemente entre sí son alquilo C₁-C₁₂; o R₁₃ y R₁₄ junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 5 o 6 miembros insaturado o saturado, cuyo anillo está sin interrumpir o interrumpido por O o NR₁₅.

10 O R₁₃ y R₁₄ por ejemplo independientemente entre sí son alquilo C₁-C₁₂, en particular alquilo C₁-C₄; o R₁₃ y R₁₄ junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo insaturado o saturado de 6 miembros, cuyo anillo está ininterrumpido o interrumpido por O o NR₁₅, en particular dicho anillo es un anillo de morfolino.

R₁₅ es alquilo C₁-C₄, en particular metilo.

15 R₁₆ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄, en particular hidrógeno o metilo, preferentemente hidrógeno.

De acuerdo con la invención, puede usarse el fotoiniciador como fotoiniciador para la polimerización de compuestos etilénicamente insaturados o de mezclas que comprenden dichos compuestos.

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

(a) al menos un compuesto fotopolimerizable etilénicamente insaturado, por ejemplo un compuesto insaturado monomérico u oligomérico etilénicamente insaturado y

25 (b) como fotoiniciador, al menos un compuesto de la fórmula (I) o (II) como se ha definido anteriormente, incluyendo las condiciones definidas.

La composición puede comprender de forma adicional los componentes (a) y (b), al menos otro fotoiniciador (c) y/u otros aditivos (habituales) (d). En otras palabras, la composición comprende componentes (a) y (b) y un componente *seleccionado entre el grupo que consiste en* otros fotoiniciadores (c) y 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 elevado peso molecular (oligoméricos). Los ejemplos de enlaces que contienen un doble enlace son ácido (met)acrílico y sales del mismo, ésteres del ácido (met)acrílico, por ejemplo *alquil ésteres* 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 *o*-, *m*- y *p*-hidroxifenil éster, *hidroxialquil ésteres*, por ejemplo 2-hidroxi-etilo, 2-hidroxi-propilo, 4-hidroxi-butilo, 3,4-dihidroxi-butilo o [1,2,3-propanotriol] éster de glicerol, *epoxialquil ésteres*, por ejemplo glicidilo, 2,3-epoxibutilo, 3,4-epoxibutilo, 2,3-epoxiciclohexilo, éster 10,11-epoxiundecilo, (*met*)*acrilamidas*, (*met*)*acrilamidas* N-sustituídas, por ejemplo N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-etilacrilamida, N-etilmetacrilamida, N-hexilacrilamida, N-hexilmetacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-ciclohexilmetacrilamida, N-hidroxi-etilacrilamida, N-fenilacrilamida, N-fenilmetacrilamida, N-bencilacrilamida, N-bencilmetacrilamida, N-nitrofenilacrilamida, N-nitrofenilmetacrilamida, N-etil-N-fenilacrilamida, N-etil-N-fenilmetacrilamida, N-(4-hidroxifenil)acrilamida y N-(4-hidroxifenil)metacrilamida, IBMAA (N-isobutoximetilacrilamida), (*met*)*acrilonitrilos*, anhídridos ácidos insaturados tales como anhídrido itacónico, anhídrido maleico, anhídrido 2,3-dimetilmaleico, anhídrido 2-cloromaleico, ésteres insaturados tales como ésteres de ácido maleico, ésteres de ácido ftálico, ésteres de ácido itacónico [ésteres de ácido metileno succínico], estirenos tales como metilestireno, clorometilestireno y *o*-, *m*- y *p*-hidroxiestireno, divinilbenceno, vinil éteres tales como isobutil vinil éter, etil vinil éter, 2-cloroetil vinil éter, hidroxietil vinil éter, propil vinil éter, butil vinil éter, isobutil vinil éter, octil vinil éter y fenil vinil éter, vinil y alil ésteres tales como acetato de vinilo, acrilato de vinilo, cloroacetato de vinilo, butirato de vinilo y benzoato de vinilo, succinato de divinilo, ftalato de dialilo, trialil fosfato, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, isocianuratos tales como trialil isocianurato y tris(2-acrioloetil) isocianurato, compuestos N-vinil-heterocíclicos tales como N-vinilpirrolidonas o N-vinilpirrolidonas sustituidas, N-vinilcaprolactama o N-vinilcaprolactamas sustituidas, N-vinilcarbazol, N-vinilpiridina.

55 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 neopentil glicol, 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-butanodiol, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, diitaconato de 1,4-butanodiol, triacrilato de sorbitol, tetraacrilato de sorbitol, triacrilato modificado con

pentaeritritol, tetrametacrilato de sorbitol, pentaacrilato de sorbitol, hexaacrilato de sorbitol, oligoésteres de acrilatos y metacrilatos, di- y tri-acrilato de glicerol, diacrilato de 1,4-ciclohexano, bisacrilatos y bismetacrilatos de polietilenglicol que tienen pesos moleculares de desde 200 hasta 1500 o mezclas de los mismos.

5 Con frecuencia también se usan ésteres de ácido acrílico de alcoholes alcoxilados, por ejemplo triacrilato de etoxilato de glicerol, triacrilato de propoxilato de glicerol, triacrilato de etoxilato de trimetilolpropano, triacrilato de propoxilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de etoxilato de pentaeritritol, triacrilato de propoxilato de pentaeritritol, tetraacrilato de propoxilato de pentaeritritol, diacrilato de etoxilato de neopentil glicol, diacrilato de propoxilato de neopentil glicol.

10 Los ejemplos de compuestos insaturados de elevado 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 un 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. Son ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados, mono o polifuncionales, adecuados ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido cinámico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácidos grasos insaturados tales como ácido linoleico o ácido oleico. Se prefieren los ácidos acrílico y metacrílico.

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

30 Como polioles, son adecuados los polioles aromáticos y especialmente los alifáticos y cicloalifáticos. Son ejemplos de polioles aromáticos hidroquinona, 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-di(4-hidroxifenil)propano y también novolacas y resoles. Son ejemplos de poliepóxidos aquellos a base de los polioles mencionados, especialmente polioles aromáticos y epiclorohidrina. También son adecuados como polioles los polímeros y copolímeros que contienen grupos hidroxilo en la cadena polimérica o en grupo laterales, tales como, por ejemplo, alcohol polivinílico y copolímeros del mismo e hidroxialquil ésteres de ácido polimetacrílico o copolímeros de los mismos. Otros polioles adecuados son los oligoésteres que tienen grupos hidroxilo terminales.

35 Son ejemplos de polioles alifáticos o cicloalifáticos los alquilenodiolos que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, tales como etilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, octanodiol, dodecanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicoles que tienen pesos moleculares de preferentemente desde 200 hasta 1500, 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-dihidroximetilciclohexano, glicerol, tris(β -hidroxietil)amina, trimetiletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y sorbitol.

40 Los polioles pueden estar parcial o completamente esterificados por uno o por diferentes ácidos carboxílicos insaturados, siendo posible para los grupos hidroxilo libres en ésteres parciales estar modificados, por ejemplo esterificados o esterificados por otros ácidos carboxílicos.

45 Son ejemplos de poliuretanos los compuestos por diisocianatos saturados y dioles insaturados o diisocianatos insaturados y dioles saturados.

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

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

60 También pueden usarse algunos aglutinantes de acrilato especialmente diseñados para aplicaciones con bajo contenido de sustancias extraíbles y olores. Dichas resinas están disponibles en el mercado por ejemplo con el nombre comercial de resinas Ebecryl LEO.

65 Asimismo, las composiciones catiónicamente curables por UV pueden usarse como parte de un componente (a) para curado *híbrido catiónico/radical UV*. Dichos sistemas habitualmente comprenden epóxidos alifáticos y/o aromáticos, al menos un poliol o polivinilpoliol u oxetano y también al menos un fotoiniciador que genera cationes.

Los epóxidos, polioles y polivinilpolioles mencionados se conocen en la técnica y están disponibles en el mercado. los fotoiniciadores usados habitualmente son sales de yodonio y sulfonio como se describe, por ejemplo, en el documento US6306555. Además, pueden añadirse compuestos etilénicamente insaturados a las composiciones catiónicamente curables por UV mencionadas.

5 El uso de componentes curables catiónicamente y compuestos etilénicamente insaturados es especialmente útil, cuando los derivados de ácido bisacilfosfínico de fórmula (I) contienen un resto fotoiniciador catiónico adicional, como es por ejemplo en el caso de estructuras de fórmula (I) que llevan un resto fotoactivo de sal de sulfonio como se describe por la fórmula (G).

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

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

20 Dichas dispersiones de prepolímero acuoso curable por radiación se obtienen comercialmente con muchas variaciones. Deben entenderse como que son una dispersión que consiste en agua y al menos un prepolímero dispersado en ella. La concentración de agua en esos sistemas es, por ejemplo, del 5 al 80 % en peso, especialmente del 30 al 60 % en peso. El prepolímero o la mezcla de prepolímero curable por radiación se presenta en concentraciones de, por ejemplo, del 95 al 20 % en peso, especialmente del 70 al 40 % en peso. La suma de los porcentajes indicados para el agua y el prepolímero es estas composiciones es en cada caso 100; los auxiliares y aditivos, que están presentes en cantidades variables dependiendo del uso pretendido, se añaden a la misma.

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

30 Se usan, por ejemplo, poliésteres que contienen dobles enlaces C-C polimerizables y que tienen un número de ácidos de como máximo 10, poliéteres que contienen dobles enlaces C-C polimerizables, productos de reacción que contienen grupos hidroxilo de un poliepóxido que contienen 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. Pueden usarse mezclas de esos prepolímeros. También son adecuados, por ejemplo, Los prepolímeros polimerizables descritos en el documento EP033896, que son aductos de tioéter de prepolímeros polimerizables que tienen un peso molecular medio de al menos 600, un grupo carboxilo que contiene de desde el 0,2 hasta el 15 % y un contenido de desde 0,01 a 0,8 mol de dobles enlaces C-C polimerizables por 100 g de prepolímero. Otras dispersiones acuosas adecuadas a base de productos de polimerización de alquil éster de ácido (met)acrílico particulares se describen en el documento EP041125; prepolímeros dispersables en agua, curables por radiación obtenidos a partir de acrilatos de uretano adecuados se encuentran en, por ejemplo, el documento DE2936039.

35 Los compuestos fotopolimerizables (a) se usan por separado o en cualquier mezcla deseada.

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

45 Son aglutinantes adecuados, por ejemplo, polímeros que tienen pesos moleculares de aproximadamente 5 000-2 000 000, preferentemente 10 000-1 000 000. Son ejemplos: homo y co-polímeros de acrilatos y metacrilatos, por ejemplo copolímeros de metil metacrilato/etil acrilato/ácido metacrílico, poli(alquilésteres del ácido metacrílico), poli(alquilésteres del ácido acrílico); ésteres y éteres de celulosa, por ejemplo acetato de celulosa, butirato 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 vinilideno, copolímeros de cloruro de vinilideno con acrilonitrilo, metacrilato de metilo y acetato de vinilo, poli(acetato de vinilo), copoli(acetato de

etileno/vinilo), polímeros, por ejemplo policaprolactama y poli(hexametilen adipamida), poliésteres, por ejemplo poli(tereftalato de etilenglicol) y poli(succinato de hexametilenglicol).

5 También pueden usarse los compuestos insaturados mezclados con componentes formadores de película no polimerizables. 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 o térmicamente, por ejemplo poliisocianatos, poliepóxidos o resinas de melamina. Debe entenderse que las resinas de melamina como incluyen no solamente productos de condensación de melamina (= 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina) sino también los de los derivados de melamina. En general, el aglutinante es un aglutinante formador de película que se basa en una resina termoplástica o termocurable, principalmente una resina termocurable. Son ejemplos de las mismas resinas alquídicas, acrílicas, de poliéster, fenol, melamina, epoxi y poliuretano y mezclas de las mismas. El uso concomitante de resinas curables térmicamente es de importancia para el uso en los sistemas denominados híbridos, que son tanto fotopolimerizados como también reticulados térmicamente. El componente (a) también comprende aglutinantes formadores de película que se basan en una resina termoplástica o termocurable, principalmente una resina termocurable. Son ejemplos de las mismas resinas alquídicas, acrílicas, de poliéster, fenol, melamina, epoxi y poliuretano y mezclas de las mismas. Se describen ejemplos de las mismas en, por ejemplo, "Encyclopedia of Industrial Chemistry" de Ullmann, 5ª edición, Vol. A18, págs. 368-426, VCH, Weinheim 1991.

20 El aglutinante puede ser un aglutinante que 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 completo del aglutinante se describen en, por ejemplo, "Encyclopedia of Industrial Chemistry" de Ullmann, Vol. A18, pág. 469, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991. El documento WO99/03930; el documento WO2000/010974 y el documento WO2000/020517 describen aglutinantes modificados con maleimida. Los aglutinantes modificados con maleimida de este tipo también pueden estar presentes en la composición fotocurable de la presente invención.

25 Son ejemplos de aglutinantes:

1. recubrimientos de superficie a base de resinas alquídicas, de acrilato, poliéster, epoxi o melamina, reticulables por frío o calor o mezclas de dichas resinas, opcionalmente con la adición de un catalizador de curado;
- 30 2. composiciones de revestimiento de superficies de poliuretano de dos componentes a base de resinas de acrilato, poliéster o poliéter que contienen grupos hidroxilo e isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;
- 35 3. composiciones de revestimiento de superficies de poliuretano de dos componentes a base de resinas de acrilato, poliéster o poliéter que contienen grupos tiol e isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;
4. composiciones de revestimiento de superficies de poliuretano de un único componente a base de isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos bloqueados, que se desbloquean durante el secado; opcionalmente, es posible la adición de resinas de melamina;
- 40 5. composiciones de revestimiento de superficies de poliuretano de un único componente a base de uretanos o poliuretanos alifáticos o aromáticos y resinas de acrilato, poliéster o poliéter que contienen grupos hidroxilo;
6. composiciones de revestimiento de superficie de poliuretano de un único componente a base de acrilatos de uretano o acrilatos de poliuretano alifáticos o aromáticos que tienen grupos amina libres en la estructura de uretano y resinas de melamina o resinas de poliéter, opcionalmente con la adición de un catalizador de curado;
- 45 7. composiciones de revestimiento de superficies de dos componentes a base de (poli)cetiminas e isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;
8. composiciones de revestimiento de superficies de dos componentes a base de (poli)cetiminas y una resina de acrilato insaturada o una resina de poliactetoacetato o metil éster de metacrilamidoglicolato;
9. composiciones de revestimiento de superficies de dos componentes a base de poliacrilatos y poliepóxidos que contienen grupos amino o carboxilo;
- 50 10. composiciones de revestimiento de superficies de dos componentes a base de resinas de acrilato que contienen grupos anhídrido y un componente polihidroxi o poliamino;
11. composiciones de revestimiento de superficie de dos componentes a base de anhídridos y poliepóxidos que contienen acrilato;
- 55 12. composiciones de revestimiento de superficie de dos componentes a base de resinas de acrilato que contienen grupos anhídrido y (poli)oxazolininas o resinas de acrilato insaturadas o isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;
13. composiciones de revestimiento de superficies de dos componentes a base de (poli)acrilatos y (poli)malonatos insaturados;
- 60 14. composiciones de revestimiento de superficies de poliacrilato termoplástico a base de resinas de acrilato termoplásticas o resinas de acrilato extrínsecamente reticuladas, en combinación con resinas de melamina eterificadas;
15. sistemas de revestimiento de superficies, especialmente las capas transparentes, a base de isocianatos bloqueados con malonato con resinas de melamina (por ejemplo, hexametoximetil melamina) como agentes de reticulación (catalizados con ácido);
- 65 16. sistemas curables con UV a base de acrilatos de uretano oligoméricos y/o agente de sulfuración uretano acrilatos y/o acrilatos de acilato, opcionalmente con la adición de otros oligómeros o monómeros;

17. sistemas de curado dual, que se curan primero térmicamente y después se curan con UV o *viceversa*, en donde los constituyentes de la composición de revestimiento de superficies contienen dobles enlaces que pueden hacerse reaccionar por luz UV y fotoiniciadores y/o por curado por haz de electrones.

5 Pueden usarse como aglutinantes tanto los sistemas de 1 componente (1C) como los de 2 componentes (2C). Se describen ejemplos de dichos sistemas en Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A18, Paints y Coatings, pagina 404-407, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1991).

10 La composición puede optimizarse modificando de forma específica la formulación, por ejemplo variando la relación aglutinante/reticulante. El experto en la técnica de la tecnología del revestimiento y las tintas estará familiarizado con dichas medidas.

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

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

35 Como estabilizadores de luz, es posible añadir absorbentes de UV, por ejemplo los de tipo hidroxifenilbenzotriazol, hidroxifenilbenzofenona, amida de ácido oxálico o hidroxifenil-triazina. Dichos compuestos pueden usarse por sí solos o en forma de mezclas, con o sin el uso de aminas estéricamente impedidas (HALS). Dichos compuestos son ampliamente conocidos por el experto en la técnica.

En el documento WO04/074328 se divulgan absorbedores de UV y estabilizadores de luz, pagina 12, línea 9 a página 14, línea 23.

40 Además, pueden usarse aditivos que son habituales en la técnica tales como, por ejemplo, antiestáticos, mejoradores del flujo y promotores de la adhesión.

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

65 Dichos catalizadores se usan en concentraciones habituales en la técnica y conocidas por el experto.

Para acelerar la fotopolimerización, pueden añadirse aminas como aditivos adicionales (d), especialmente aminas

5 terciarias, por ejemplo tributilamina, trietanolamina, éster etílico del ácido p-dimetilaminobenzoico, cetona de Michler, N-metil-dietanolamina, N-dimetiletanolamina, N-etilmorfolina, N-metilmorfolina, diazabicyclooctano (trietilendiamina), 18-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN) y sales de los mismos. Otros ejemplos son sales de amonio cuaternarias, por ejemplo cloruro de trimetilbencilamonio. La acción de las aminas puede reforzarse mediante la adición de cetonas aromáticas del tipo benzofenona. Las aminas que son adecuadas como agentes de captura de oxígeno son, por ejemplo, N,N-dialquilanilinas como las descritas en el documento EP339841. Otros aceleradores, iniciadores y autooxidantes son tioles, tioéteres, disulfuros y fosfinas tal como se describen en, por ejemplo, el documento EP438123 y el documento GB2180358.

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

15 La fotopolimerización también puede acelerarse mediante la adición, como otros aditivos (d), de fotosensibilizadores, que modifican o amplían la sensibilidad espectral. Estos incluyen en especial compuestos carbonilo aromáticos tales como, por ejemplo, derivados de benzofenona, derivados de tioxantona, incluyendo especialmente isopropil tioxantona, derivados de antraquinona y derivados de 3-acilcumarina, terfenilos, estiril cetonas y 3-(arilmetil)-tiazolinas, canforquinona y también los colorantes eosina, rodamina y eritrosina.

20 Las aminas mencionadas anteriormente, por ejemplo, también pueden considerarse fotosensibilizadoras. Se divulgan ejemplos de compuestos sensibilizadores adecuados (d) en el documento WO06/008251, página 36, línea 30 a página 38, línea 8.

25 Por lo tanto también es objeto de la invención una composición fotopolimerizable tal como se ha descrito anteriormente, ya que el aditivo adicional (d) comprende un fotosensibilizador.

30 El proceso de curado, especialmente de composiciones pigmentadas (por ejemplo, pigmentadas con dióxido de titanio), también puede ayudarse añadiendo un aditivo adicional (d) que en condiciones térmicas sea 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 un peroxicarbonato, por ejemplo hidroperóxido de *tert*-butilo como se describe en, por ejemplo, el documento EP245639.

35 Otros aditivos habituales (d) son - dependiendo del uso pretendido- agentes blanqueadores fluorescentes, cargas, por ejemplo caolín, talco, barita, yeso, tiza o cargas tipo silicato, agentes humectantes o mejoradores de flujo.

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

40 Las formulaciones también comprenden tintes y/o pigmentos blancos o de color [como otros aditivos (d)]. Dependiendo del uso pretendido, pueden usarse pigmentos tanto inorgánicos como orgánicos. Dichos aditivos serán conocidos por el experto en la técnica; algunos ejemplos son pigmentos de dióxido de titanio, por ejemplo del tipo rutino o anatasa, negro de carbono, óxido de cinc, por ejemplo cinc blanco, óxidos de hierro, por ejemplo amarillo de óxido de hierro, rojo de óxido de hierro, verde de cromo, amarillo de níquel titanio, azul ultramarino, azul cobalto, vanadato de bismuto, amarillo de cadmio o rojo de cadmio. Son ejemplos de pigmentos orgánicos 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-pirrol-pirrol, isoindolinona, por ejemplo pigmentos de tetracloroisoindolinona, isoindolina, dioxazina, benzoimidazolona y quinoftalona.

50 Los pigmentos pueden usarse en formulaciones de forma individual o mezclados.

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

55 Las formulaciones también pueden comprender, por ejemplo, tintes orgánicos de una amplia variedad de clases. Son ejemplos los tintes azo, tintes de metina, tintes de antraquinona o tintes de complejos metálicos. Las concentraciones habituales son, por ejemplo, del 0,1 al 20 %, especialmente del 1 al 5 %, basado en la masa total.

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

También es objeto de la invención una composición fotopolimerizable tal como se ha descrito anteriormente como aditivo adicional (d) que comprende un pigmento o tinte o una mezcla de pigmentos o tintes.

65 También es objeto de la invención una composición fotopolimerizable tal como se ha descrito anteriormente como

aditivo adicional (d) que comprende un pigmento o una mezcla de pigmentos o una mezcla de uno o más pigmentos con uno o más tintes.

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

Los aditivos (d) descritos anteriormente en el presente documento son habituales en la técnica y se usan de acuerdo con las cantidades habituales en la técnica.

10 Es posible, por supuesto, usar mezclas del compuesto de la invención con fotoiniciadores conocidos (c), por ejemplo mezclas con alcanfor quinona; benzofenona, derivados de benzofenona, tales como 2,4,6-trimetilbenzofenona, 2-
metilbenzofenona, 3-metilbenzofenona, 4-metilbenzofenona, 2-metoxycarbonilbenzofenona 4,4'-
bis(clorometil)benzofenona, 4-clorobenzofenona, 4-fenilbenzofenona, 3,3'-dimetil-4-metoxi-benzofenona, [4-(4-
metilfeniltio)fenil]-fenilmetanona, metil-2-benzoilbenzoato, 3-metil-4'-fenilbenzofenona, 2,4,6-trimetil-4'-
15 fenilbenzofenona, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona; compuestos cetar, como por ejemplo bencildimetilcetal; acetofenona, derivados de acetofenona, por ejemplo α -hidroxycicloalquil fenil cetonas o α -
hidroxialquil fenil cetonas, tales como, por ejemplo, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona, 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-
cetona, 1-(4-dodecilbenzoil)-1-hidroxi-1-metil-etano, 1-(4-isopropilbenzoil)-1-hidroxi-1-metil-etano, 1-[4-(2-
hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona; 2-hidroxi-1-[4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil]-2-metil-
20 propan-1-ona; 2-hidroxi-1-[4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil]-2-metil-propan-1-ona; α -hidroxi cetonas oligoméricas; dialcoxiacetofenonas, α -hidroxi- o α -aminoacetofenonas, por ejemplo (4-metilbenzoil)-1-metil-1-
morfolinoetano, (4-morfolinobenzoil)-1-bencil-1-dimetilaminopropano, (4-morfolinobenzoil)-1-(4-metilbencil)-1-
dimetilaminopropano, (4-(2-hidroxi)aminobenzoil)-1-bencil-1-dimetilaminopropano), (3,4-dimetoxibenzoil)-1-bencil-
1-dimetilaminopropano; 4-aróil-1,3-dioxolanos, alquiléteres de benzoína y bencilcetales, por ejemplo dimetil bencil
25 cetal, ésteres fenilgloxálicos y derivados de los mismos, por ejemplo α -oxo bencenoacetato de metilo, 2-(2-hidroxi-
etoxi)-etil éster del ácido oxo-fenil-acético, ésteres fenilgloxálicos diméricos, por ejemplo 1-metil-2-[2-(2-oxo-2-fenil-
acetoxi)-propoxi]-etil éster del ácido oxo-fenil-acético; oximaésteres, por ejemplo 1,2-octanodiona 1-[4-(feniltio)fenil]-
2-(O-benzoiloxima), etanona 1-[9-etil-6-(2-metilbenzoil)-9H-carbazol-3-il]-1-(O-acetiloxima), 9H-tioxanten-2-
carboxaldehído 9-oxo-2-(O-acetiloxima)o, por ejemplo una combinación de ésteres de oxima con α -amino cetonas,
30 por ejemplo una combinación de (4-morfolinobenzoil)-1-bencil-1-dimetilaminopropano con [4-(2-
metilfenilcarboxi)fenil]-bis[4-(O-acetiloximina)fenil] amina; perésteres, por ejemplo perésteres tetracarboxílicos de
benzofenona como se describen, por ejemplo, en el documento EP126541, óxidos de monoacil fosfina, por ejemplo
óxido de (2,4,6-trimetilbenzoil)difenilfosfina, etil éster del ácido (2,4,6-trimetil benzoil fenil) fosfínico; óxidos de
bisacilfosfina, por ejemplo óxido de bis(2,6-dimetoxi-benzoil)-(2,4,4-trimetil-pentil)fosfina, óxido de bis(2,4,6-
35 trimetilbenzoil)-fenil-fosfina, 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-
bistriclorometil-[1,3,5]triazina, 2-(3,4-dimetoxi-fenil)-4,6-bis-triclorometil-[1,3,5]triazina, 2-metil-4,6-bis-triclorometil-
[1,3,5]triazina, sistemas hexaarilbisimidazol/coiniciador, por ejemplo orto-clorohexafenil-bisimidazol combinado con
2-mercaptobenzotiazol, compuestos de ferroceno o titanocenos, por ejemplo bis(ciclopentadienil)-bis(2,6-difluoro-3-
40 pirilfenil)titanio. Además, pueden usarse compuestos de borato como coiniciadores.

Las mezclas de los compuestos de la invención con fotoiniciadores conocidos (c) son especialmente atractivas, si la
mezcla del compuesto de la invención con el o los fotoiniciadores es un líquido, puesto que los líquidos pueden
manejarse e incorporarse a la formulación con facilidad. Son especialmente atractivas las mezclas en donde o el
45 compuesto de la invención o el fotoiniciador (c) son líquidos, puesto que esto permite que los compuestos puedan
mezclarse en una gran proporción. Las mezclas más preferidas son en las que tanto el compuesto de la invención
como el fotoiniciador (c) son líquidos, ya que esto permite que los componentes puedan mezclarse en cualquier
proporción.

50 Muchos de los fotoiniciadores adicionales mencionados (c) están disponibles en el mercado, por ejemplo con los
nombres comerciales Darocur® y Irgacure® de BASF SE.

En consecuencia, también es objeto de la invención una composición polimerizable como se describe anteriormente,
en donde el fotoiniciador adicional (c) se selecciona entre el grupo que consiste en alfa-hidroxi cetonas,
55 benzofenona, compuestos de benzofenona sustituidos, bencildimetilcetal, compuestos de fenilgloxilato y
compuestos de alfa-amino cetona.

Preferentemente, el fotoiniciador adicional (c) se selecciona entre el grupo que consiste en benzofenona, 2,4,6-
60 trimetilbenzofenona, 2-metilbenzofenona, 3-metilbenzofenona, 4-metilbenzofenona, 2-metoxycarbonilbenzofenona
4,4'-bis(clorometil)benzofenona, 4-clorobenzofenona, 4-fenilbenzofenona, 3,3'-dimetil-4-metoxi-benzofenona, [4-(4-
metilfeniltio)fenil]-fenilmetanona, metil-2-benzoilbenzoato, 3-metil-4'-fenilbenzofenona, 2,4,6-trimetil-4'-
fenilbenzofenona, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona, 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-metiletano, 1-[4-(2-hidroxi)etoxi]-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona;
65 2-hidroxi-1-[4-[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)-bencil]-fenil]-2-metil-propan-1-ona; 2-hidroxi-1-[4-[4-(2-hidroxi-2-metil-
propionil)-fenoxi]-fenil]-2-metil-propan-1-ona, (4-metilbenzoil)-1-metil-1-morfolinoetano, (4-morfolinobenzoil)-1-

bencil-1-dimetilaminopropano, (4-morfolinobenzoil)-1-(4-metilbencil)-1-dimetilaminopropano, (4-(2-hidroxi-etil)aminobenzoil)-1-bencil-1-dimetilaminopropano), (3,4-dimetoxibenzoil)-1-bencil-1-dimetilaminopropano, α -oxo bencenoacetato de metilo, 2-(2-hidroxi-etoxi)-etil éster del ácido oxo-fenil-acético y 1-metil-2-[2-(2-oxo-2-fenil-acetoxi)-propoxi]-etil éster del ácido oxo-fenil-acético, Esacure®KIP150.

5 Otros ejemplos preferidos de fotoiniciadores adicionales (c) se seleccionan entre el grupo que consiste en 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propanona, 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona, 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil}-2-metil-propan-1-ona, Esacure KIP® 150, α -oxo bencenoacetato de metilo, 2-(2-hidroxi-etoxi)-etil éster del ácido oxo-fenil-acético y 1-metil-2-[2-(2-oxo-2-fenil-acetoxi)-propoxi]-etil éster del ácido oxo-fenil-acético.

10 En particular los fotoiniciadores adicionales preferidos (c) se seleccionan entre el grupo que consiste en 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propanona, 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona y 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil}-2-metil-propan-1-ona.

15 La composición polimerizable, tal como se ha descrito anteriormente comprende, por ejemplo, del 0,05 al 15 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso, del fotoiniciador (b) o los fotoiniciadores (b) + (c), basándose en la composición.

20 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden usarse para diversos propósitos, por ejemplo en recubrimientos de sobreimpresión, como tinta de impresión, por ejemplo tinta 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 revestimientos transparentes, revestimientos blancos o revestimientos pigmentados con color, por ejemplo para madera o metal, como recubrimientos en polvo, como pinturas, entre otras, para papel, madera, metal o plásticos, como pinturas curables con la luz del día para el marcado de estructuras y calzadas, pinturas para edificios, construcciones, vehículos, aviones, etc., para procesos de reproducción fotográfica, para materiales de registro holográfico, para los procesos de grabación de imágenes o en la producción de placas de impresión que pueden desarrollarse usando disolventes orgánicos o usando medios acuosos alcalinos, para la producción de plantillas para serigrafía, como compuestos de relleno dental, como adhesivos, como adhesivos sensibles a la presión, como resinas de laminación, resistencias para el grabado o resistencias permanentes, películas tanto 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 (redes de interferencia), en la fabricación de artículos tridimensionales mediante curado en la masa (curado por UV en moldes transparentes) o de acuerdo con el proceso de estereolitografía, como se describe en, por ejemplo, el documento US4575330, en la fabricación de materiales compuestos (por ejemplo, poliésteres de estireno que pueden incluir fibras de vidrio y/u otras fibras y otros adyuvantes) de revestimientos de gel y composiciones de capa gruesa, en el revestimiento o sellado de componentes electrónicos o como revestimientos de fibras ópticas. Las composiciones también son adecuadas para la producción de lentes ópticas, por ejemplo lentes de contacto o lentes Fresnel y también en la fabricación de aparatos médicos, dispositivos o implantes. Las composiciones también pueden usarse para la preparación de geles con propiedades termotrópicas. Dichos geles se describen en, por ejemplo, el documento DE19700064 y el documento EP678534.

45 El fotocurado además es de gran importancia para las aplicaciones de impresión, dado que el tiempo de secado de la tinta es un factor crítico para la velocidad de producción de productos gráficos y debe estar en el orden de fracciones de segundo. Las tintas curables por UV son particularmente importantes para impresión serigráfica, tintas offset, tintas de chorro de tinta, tintas de impresión flexográfica, tinta para intaglio, tintas electrofotográficas, tintas para alimentador de hojas, barnices de sobreimpresión o imprimadores.

50 Tal como ya se ha mencionado anteriormente, el fotoiniciador es adecuado también para producir planchas de impresión, por ejemplo, planchas de impresión flexográfica o planchas de impresión offset. Esta aplicación usa, por ejemplo, mezclas de poliamidas lineales solubles o caucho de estireno/butadieno y/o estireno/isopreno, poliácridatos o polimetil metacrilatos que contienen grupos carboxilo, polivinil alcoholes o acrilatos de uretano con monómeros fotopolimerizables, por ejemplo acrilamidas y/o metacrilamidas o acrilatos y/o metacrilatos, y un fotoiniciador. Las películas y las planchas de estos sistemas (en húmedo o en seco) se exponen sobre el negativo (o positivo) del original impreso y las partes sin curar se lavan posteriormente usando un disolvente apropiado o soluciones acuosas.

60 Los expertos en la técnica conocen las tintas de impresión, se usan ampliamente en la técnica y se describen en la bibliografía.

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

65 Una tinta de impresión es, por ejemplo, un líquido o una dispersión con forma de pasta que comprende colorantes (pigmentos o tintes), aglutinantes y también opcionalmente disolventes y/u opcionalmente agua y aditivos. En una tinta de impresión líquida, el aglutinante y, si procede, los aditivos, normalmente se disuelven en un disolvente. Las viscosidades habituales en el viscosímetro Brookfield son, por ejemplo, de 20 a 5000 mPas, por ejemplo de 20 a

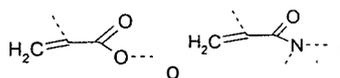
1000 mPas, para tintas de impresión líquidas. Para tintas de impresión con forma de pasta, los valores varían, por ejemplo, de 1 a 100 Pas, preferentemente de 5 a 50 Pas. El experto en la técnica estará familiarizado con los ingredientes y las composiciones de las tintas de impresión.

- 5 Los pigmentos adecuados, como las formulaciones de tinta de impresión habituales en la técnica, son generalmente conocidas y ampliamente descritas.

Las tintas de impresión comprenden pigmentos ventajosamente en una concentración de, por ejemplo, del 0,01 al 40 % en peso, preferentemente del 1 al 25 % en peso, especialmente del 5 al 15 % en peso, basándose en el peso total de la tinta de impresión.

La tinta de impresión puede usarse, por ejemplo, para impresión intaglio, impresión por huecograbado, impresión flexográfica, impresión serigráfica, impresión offset, litografía o impresión por chorro de tinta continuo o gota a gota sobre el material pretratado, de acuerdo con el proceso de la invención, usando normalmente formulaciones conocidas, por ejemplo en edición, embalaje o envío, en logística, en publicidad, en impresión de seguridad o en el campo del equipamiento de oficina.

Las tintas de impresión adecuadas son tanto tintas de impresión con base de disolvente como tintas de impresión con base de agua. Son de interés, por ejemplo, tintas de impresión con base de acrilato acuoso. Se entiende que dichas tintas incluyen polímeros o copolímeros que se obtienen por polimerización de al menos un monómero que contiene un grupo



25 y que se disuelven en agua o en un disolvente orgánico que contiene agua. Los disolventes orgánicos adecuados y disolventes miscibles en agua usados habitualmente por el experto en la técnica, por ejemplo alcoholes, tales como metanol, etanol e isómeros de propanol, butanol y pentanol, etilenglicol y éteres de los mismos, tales como etilenglicol metil éter y etilenglicol etil éter y cetonas, tales como acetona, etil metil cetona o ciclo, por ejemplo isopropanol. Se prefieren agua y alcoholes.

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

35 Además del aglutinante, las tintas de impresión también comprenden aditivos habituales conocidos por el experto en la técnica en cantidades habituales.

Para la impresión por intaglio o flexográfica, normalmente se prepara una tinta de impresión por dilución de un concentrado de tinta de impresión y después puede usarse de acuerdo con métodos conocidos *per se*.

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

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

Por lo tanto también es objeto de la invención una composición fotopolimerizable tal como se describe anteriormente como aditivo adicional (d) que comprende un dispersante o una mezcla de dispersantes.

50 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. Dichos dispersantes se conocen y se describen, por ejemplo, en el documento US5186846 y el documento DE19727767. Los fenoles oxalquilados adecuados se conocen igualmente y se describen, por ejemplo, en el documento US4218218 y el documento DE19727767. Son dispersantes no iónicos adecuados, por ejemplo, aductos de óxido de alquileno, productos de polimerización de vinilpirrolidona, acetato de vinilo o alcohol vinílico y co

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

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

5 contienen grupos 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 con grupos amino) o modificados iónicamente (por ejemplo, provistos con grupos ácido o grupos amonio) y usarse en forma de dispersiones acuosas o emulsiones (por ejemplo, documento EP704469, documento EP012339). Asimismo, para obtener la viscosidad deseada, los polímeros de acrilato sin disolvente pueden mezclarse con los denominados diluyentes reactivos, por ejemplo monómeros que contienen grupos vinilo. Otros componentes aglutinantes adecuados son los 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 las composiciones especialmente adecuadas para impresión por chorro de tinta. Se entenderá que las tintas de impresión pueden comprender más auxiliares, como son los habituales, especialmente para tintas de chorro de tinta (acuosas) y en las industrias de la impresión y el revestimiento, por ejemplo conservantes (tal como glutardialdehído y/o tetrametilolacetilenoúrea, antioxidantes, degasificantes/desespumantes, reguladores de viscosidad, mejoradores de flujo, agentes antisedimentación, mejoradores de brillo, lubricantes, promotores de la adhesión, agentes antidecapantes, agentes matificantes, emulsionantes, estabilizantes, agentes hidrófobos, fotoestabilizantes, mejora del manejo y antiestáticos. Cuando dichos agentes están presentes en las composiciones, su cantidad total es generalmente $\leq 1\%$ en peso, basado en el peso de la preparación. Las tintas de impresión incluyen, por ejemplo, aquellas que comprenden un tinte (con un contenido total de tintes de, por ejemplo, del 1 al 35 % en peso, basado en el peso total de la tinta). Los tintes adecuados para colorear dichas tintas de impresión son conocidos por el experto en la técnica y están ampliamente disponibles en el mercado, por ejemplo de BASF SE.

25 Dichas tintas de impresión pueden comprender disolventes orgánicos, por ejemplo, disolventes orgánicos miscibles en agua, por ejemplo alcoholes C₁-C₄, amidas, cetonas o alcoholes cetónicos, éteres, compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, polialquilenglicoles, alquilenglicoles C₂-C₆ y tioglicoles, otros polioles, por ejemplo glicerol y alquil C₁-C₄ éteres de alcoholes polihídricos, normalmente en una cantidad de del 2 al 30 % en peso, basándose en el peso total de la tinta de impresión.

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

35 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 en el mercado. Las tintas de impresión comprenden dichos espesantes, por ejemplo, en una cantidad de desde el 0,01 al 2 % en peso, basándose en el peso total de la tinta de impresión.

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

45 Como otros aditivos, dichas tintas de impresión pueden comprender tensioactivos o humectantes. Los tensioactivos que entran en consideración incluyen tensioactivos aniónicos y no aniónicos disponibles en el comercio. Los humectantes que entran en consideración incluyen, por ejemplo, urea o una mezcla de lactato de sodio (ventajosamente en forma de una solución acuosa a del 50 al 60 %) y glicerol y/o propilenglicol en cantidades de, por ejemplo, del 0,1 al 30 % en peso, especialmente del 2 al 30 % en peso, en las tintas de impresión.

50 Asimismo, 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 normalmente se usan en cantidades de desde el 0,01 al 1 % en peso, basándose en el peso total de la tinta de impresión.

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

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

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

65 Son sustratos adecuados, por ejemplo, materiales de fibras textiles, papel, plásticos o láminas de aluminio pretratados por el proceso de acuerdo con la invención. Son sistemas de grabación adecuados, por ejemplo, impresoras de chorro de tinta disponibles en el mercado.

Se da preferencia a los procesos de impresión en los que se usan tintas de impresión acuosas. Las formulaciones de tinta de impresión preferidas comprenden epoxi ésteres (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 con UV son los acrilatos que han sido modificados mediante reacción con aminas primarias o secundarias, como se describe, por ejemplo, en el documento US3844916, el documento EP280222, el documento US5482649 o el documento US5734002. Dichos acrilatos modificados con amina también se denominan aminoacrilatos. Ya se han dado ejemplos anteriormente en el presente documento. Se sabe que en presencia de aminoacrilatos, los sistemas curables con UV muestran un
10 rendimiento de curado aumentado. Son útiles para superar la inhibición de oxígeno observada habitualmente para reacciones de polimerización inducidas por radicales, especialmente para sistemas de baja viscosidad como inyección de tinta curable con UV.

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

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

20 Las tintas que comprenden el fotoiniciador de la presente invención, además de componentes polimerizables por radicales pueden comprender también composiciones curables catiónicamente que tienen una baja viscosidad que comprenden al menos un epóxido alifático o aromático, al menos un poliol o polivinilpolioles como se mencionan anteriormente y al menos un fotoiniciador generador de cationes. Varios de estos epóxidos son bien conocidos en la técnica y están disponibles en el comercio. Los fotoiniciadores que pueden usarse en composiciones fotocurables
25 son, por ejemplo, sales de arilyodonio y sales de arilsulfonio.

Se enfatizan los *sistemas híbridos* que contienen materiales de partida fotopolimerizables y polimerizables catiónica y radicalmente. Los ejemplos de sistemas polimerizables catiónicamente incluyen éteres cíclicos, especialmente epóxidos y oxetanos y también compuestos que contienen hidroxilo y vinil éteres. También pueden usarse
30 compuestos de lactona y tioéteres cíclicos así como vinil tioéteres. Otros ejemplos incluyen aminoplásticos y resinas fenólicas de resol. 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 son también como los dados anteriormente.

35 Además son interesantes los sistemas híbridos que son fotopolimerizables en una primera etapa y después reticulados mediante un tratamiento térmico posterior en una segunda etapa o viceversa. Dichos sistemas híbridos comprenden un compuesto insaturado mezclado con componentes formadores de película no fotopolimerizables. Estos pueden, por ejemplo, ser polímeros de secado físico o soluciones de los mismos en disolventes orgánicos, por
40 ejemplo nitrocelulosa o acetobutirato de celulosa. Sin embargo, también pueden ser resinas curables química o térmicamente, por ejemplo poliisocianatos, poliepóxidos o resinas de melamina.

Otras composiciones adecuadas son, por ejemplo, tintas de chorro de tinta de *curado doble*, que se curan primero por calor y posteriormente por irradiación de electrones o UV o viceversa y cuyos componentes contienen dobles
45 enlaces etilénicos, como se han descrito anteriormente, capaces de reaccionar a la irradiación con luz UV en presencia de un fotoiniciador, en el contexto de la invención el fotoiniciador es como se ha descrito anteriormente.

Las tintas de chorro de tinta contienen por ejemplo un colorante. Puede seleccionarse una gran variedad de tintes y pigmentos orgánicos e inorgánicos, solos o en combinación, para su uso en composiciones de tinta de chorro de
50 tinta; el experto en la técnica está familiarizado con la elección apropiada. Las partículas de pigmento deben ser suficientemente pequeñas (de 0,005 a 15 µm) para permitir el flujo libre de la tinta en las boquillas eyectoras. Las partículas de pigmentos preferentemente deben ser de 0,005 a 1 µm.

Se desvelan dispersiones muy finas de pigmentos y su preparación en, por ejemplo, el documento US5538548. Las tintas comprenden preferentemente un contenido total de colorante del 1 al 35 % en peso, en particular del 1 al 30 %
55 en peso y preferentemente del 1 al 20 % en peso, basado en el peso total de la tinta. Se prefiere un límite del 2,5 % en peso, en particular del 5 % en peso y preferentemente del 7,5 % en peso, como límite inferior.

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

Las tintas de chorro de tinta pueden incluir otros diversos aditivos tales como, por ejemplo, tensioactivos, biocidas, agentes tamponantes, agentes antimoho, agentes para ajustar el pH, agentes para ajustar la conductividad eléctrica, agentes quelantes, agentes anticorrosivos, inhibidores de la polimerización, estabilizadores de luz y similares.
65 Dichos aditivos pueden incluirse en las tintas de inyección de tinta en una cantidad eficaz, según se desee.

Un campo de uso preferido comprende revestimientos de sobreimpresión y también recubrimientos finos pigmentados (espesor de capa < 20 µm), por ejemplo tintas de impresión que se usan en métodos de impresión tales como, por ejemplo, impresión flexográfica, impresión offset, impresión serigráfica, impresión intaglio, impresión por huecograbado, impresión tipográfica, impresión con tampón e impresión de chorro de tinta.

5 Los revestimientos de sobreimpresión normalmente comprenden compuestos etilénicamente insaturados tales como acrilatos oligoméricos y/o monoméricos. También están incluidos los aminoacrilatos.

10 Como se ha mencionado anteriormente en el presente documento, los revestimientos de sobreimpresión y las tintas de impresión también pueden comprender otros fotoiniciadores y co-iniciadores.

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

15 Los fotoiniciadores de la presente invención también son adecuados para su uso en adhesivos curables con UV; por ejemplo en la preparación de adhesivos sensibles a la presión, adhesivos de laminación, adhesivos termofusibles, adhesivos de curado por humedad, adhesivos reactivos de silano o selladores reactivos de silano y similares y aplicaciones relacionadas. Dichos adhesivos pueden ser adhesivos termofusibles y adhesivos con base de agua o con base de disolvente, adhesivos líquidos sin disolvente o adhesivos reactivos en 2 partes. En particular son
20 adecuados los adhesivos sensibles a presión (PSA), por ejemplo adhesivos curables con uv, termofusibles, sensibles a presión. Dichos adhesivos comprenden, por ejemplo, al menos un componente de caucho, al menos un componente de resina como agente de pegajosidad y al menos un componente oleoso, en una relación de peso de, por ejemplo, 30:50:20. Son agentes pegajosos adecuados las resinas naturales o sintéticas. El experto en la técnica conoce los compuestos correspondientes adecuados así como los componentes oleosos o cauchos adecuados.

25 Los adhesivos prepolimerizados que contienen isocianatos, por ejemplo en forma bloqueada, pueden procesarse, por ejemplo, a temperatura elevada y revestirse sobre el sustrato siguiendo el proceso de termofusión, tras lo cual se consigue curado total mediante una etapa adicional de curado que implica los isocianatos bloqueados, que se realiza mediante fotoactivación del catalizador fotolátente.

30 Los fotoiniciadores de acuerdo con la invención también pueden usarse como iniciadores para procesos de polimerización en emulsión, perlas o suspensiones o como iniciadores de la polimerización para fijar de los estados de orientación de monómeros y oligómeros cristalinos líquidos o como iniciadores para fijar de tintes en materiales orgánicos.

35 Los fotoiniciadores de acuerdo con la invención también pueden usarse como fotoiniciadores por radicales libres o sistemas de fotoiniciación para revestimientos en polvo curables por radiación. Los revestimientos en polvo pueden estar basados en resinas y monómeros sólidos que contienen dobles enlaces reactivos, por ejemplo maleatos, fumaratos, éteres de vinilo, (met)acrilatos, (met)acrilamidas y mezclas de los mismos. Puede formularse un
40 revestimiento en polvo curable por UV con radicales libres mezclando resinas de poliéster insaturadas con acrilamidas sólidas (por ejemplo metil éster de metilacrilamido-glicolato) y un fotoiniciador por radicales libres de acuerdo con la invención, por ejemplo como se describe en la lectura "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 de M. Wittig y Th. Gohmann, También pueden formularse revestimientos en polvo curable por UV con radicales libres mezclando resinas de poliéster insaturadas con acrilatos, metacrilatos o vinil éteres sólidos y un fotoiniciador de acuerdo con la invención. Los revestimientos en polvo
45 también pueden comprender aglutinantes, como se describe en, por ejemplo, el documento DE4228514 y el documento EP636669. Las formulaciones de revestimiento en polvo descritas en el documento EP636669 comprenden, por ejemplo, 1) una resina insaturada del grupo de poliésteres insaturados (semi)cristalinos o amorfos, poliácridatos insaturados o mezclas de los mismos con poliésteres insaturados, dando especial preferencia a los derivados de ácido maleico o ácido fumárico; 2) un agente de reticulación oligomérico o polimérico que contiene los grupos funcionales de vinil éter, vinil éster o (met)acrilato, dando especial preferencia a los oligómeros de vinil éter, por ejemplo uretanos funcionalizados con divinil éter; 3) el fotoiniciador. Los revestimientos en polvo curables por UV
50 también pueden comprender pigmentos blancos o de color. Por consiguiente, por ejemplo, puede ser preferible usar dióxido de titanio rutilo en concentraciones de hasta el 50 % en peso para obtener un revestimiento en polvo curado con un buen poder de opacificación. El proceso normalmente comprende la pulverización electrostática o tribostática del polvo sobre el sustrato, por ejemplo metal o madera, la fusión del polvo como resultado del calentamiento y, después de que se haya formado una película suave, curado por radiación del revestimiento usando luz ultravioleta y/o visible, por ejemplo usando lámparas de mercurio, lámparas de haluro metálico o lámparas de xenón de presión media. Una ventaja particular de los revestimientos de polvo curables por radiación en comparación con los
60 revestimientos curables térmicamente es que el flujo de tiempo después de la fusión de las partículas de polvo puede extenderse tanto como se desee para asegurar la formación de un revestimiento suave de alto brillo. En contraste con los sistemas de curado térmico, los revestimientos en polvo curables por radiación pueden formularse de modo que se fundan a temperaturas relativamente bajas, sin el efecto indeseado de una reducción en la semivida. Por esa razón, también son adecuados como revestimientos de sustratos sensibles al calor, por ejemplo madera o plásticos. Sin embargo, si los revestimientos en polvo son para aplicar a sustratos no sensibles al calor, por ejemplo metales (revestimientos de vehículos), también es posible poner a disposición formulaciones de
65

revestimiento en polvo de "curado doble" usando los fotoiniciadores de acuerdo con la invención. Dichas formulaciones serán bien conocidas por los expertos en la técnica; se curan tanto térmicamente como mediante UV y pueden encontrarse en, por ejemplo, el documento US5922473.

- 5 El fotoiniciador de acuerdo con la invención también puede usarse en forma de una dispersión acuosa, por ejemplo del 0,5 - 5 %, preferentemente del 0,5 - 2 %, en dispersiones de polímeros, por ejemplo en dispersiones acuosas de poliuretano, denominadas PUDs.

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

15 Los sustratos pueden revestirse 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 revestimiento. El disolvente debe ser inerte, es decir, no debe entrar en ninguna reacción química con los componentes y debe ser capaz de eliminarse de nuevo o secarse después de la operación de revestimiento. Son disolventes adecuados, por ejemplo, cetonas, éteres y ésteres, por ejemplo metil etil cetona, isobutil metil cetona, 20 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. Las formulaciones se aplican de forma uniforme a un sustrato mediante métodos de revestimiento conocidos, por ejemplo por métodos de impresión tales como la impresión flexográfica, impresión litográfica, chorro de tinta, impresión serigráfica, revestimiento por rotación, inmersión, aplicación con rodillo, revestimiento con cuchillas, vertido en cortina, aplicación 25 con brocha o pulverizado, especialmente por pulverización electrostática y revestimiento por rodillo inverso y también por deposición electroforética. También es posible aplicar la capa fotosensible a un soporte flexible temporal y después revestir el sustrato final transfiriendo la capa mediante laminación. Se pueden encontrar ejemplos de los tipos de aplicación, por ejemplo, en Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, Vol. A18, págs. 491-500.

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

35 Otro campo de uso comprende composiciones que son adecuadas para el revestimiento de fibras de vidrio, tanto en el interior como en las capas media y externa (revestimiento de fibra de vidrio, OPC). Las fibras de vidrio revestidas también pueden reunirse en haces dando un revestimiento adicional. Dichas capas de revestimiento comprenden oligómeros curables por UV, monómeros curables por UV y también al menos un fotoiniciador y aditivos.

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

Otros campos para el uso de fotocurado es el revestimiento de metales, por ejemplo la aplicación de un acabado a láminas de metal y tubos, latas o tapones de botella y también el fotocurado de revestimientos plásticos, por ejemplo revestimiento de paredes o suelos a base de PVC.

45 Los ejemplos de fotocurado de revestimientos de papel son la aplicación de un acabado incoloro a etiquetas, materiales de embalaje o cubiertas de libros.

50 La fotosensibilidad de las composiciones de acuerdo con la invención normalmente se extiende de aproximadamente 150 nm en el intervalo IR. La radiación adecuada está presente, por ejemplo, en la luz del sol o luz de fuentes de luz artificiales. Por consiguiente puede usarse un gran número de los tipos más variados de fuentes de luz. Son adecuados tanto fuentes puntuales como radiadores planiformes (conjuntos de lámparas). Son ejemplos: lámparas de arco de carbono, lámparas de arco de xenón, radiadores de mercurio de media presión, alta presión y baja presión dopados, cuando sea adecuado, con haluros de metal (lámparas de haluro de metal), lámparas de vapor de metal excitado por microondas, lámparas excimer, tubos fluorescentes superactínicos, 55 lámparas fluorescentes, lámparas incandescentes de argón, lámparas de flash, por ejemplo lámparas de flash de alta energía, lámparas de foco fotográfico, diodos emisores de luz (LED, OLED), haces de electrones y rayos X. La distancia entre la lámpara y el sustrato a ser expuesto puede variar de acuerdo con el uso pretendido 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 láseres Krypton-F para exposición a 248 nm. También pueden usarse 60 láseres en el intervalo visible e infrarrojo o NIR.

Como ya se ha mencionado, el curado de acuerdo con la invención puede realizarse solamente 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.

65 El curado térmico se lleva a cabo por métodos conocidos por el experto en la técnica. En general, el curado se

realiza en un horno, por ejemplo un horno de aire circulante, o en una placa de calentamiento o por irradiación con lámparas IR. También es posible el curado a temperatura ambiente no asistido, dependiendo del sistema de aglutinante usado. Las temperaturas de curado están normalmente entre temperatura ambiente y 150 °C, por ejemplo de 25 a 150 °C o de 50 a 150 °C. En el caso de revestimientos en polvo o revestimientos en bobina, las temperaturas de curado pueden ser incluso mayores, por ejemplo hasta 350 °C.

La invención se refiere al uso de fotoiniciadores como se han descrito anteriormente como fotoiniciadores para la fotopolimerización de compuestos que contienen dobles enlaces etilénicamente insaturados y a un proceso para la fotopolimerización de compuestos que contienen dobles enlaces etilénicamente insaturados, que comprende irradiar una composición fotopolimerizable tal como se ha definido anteriormente con radiación electromagnética en el intervalo de 150 a 600 nm o con un haz de electrones o con rayos X.

Es interesante el uso de la composición como se ha descrito anteriormente para producir pinturas y barnices pigmentados y no pigmentados, recubrimientos en polvo, tintas de impresión, planchas de impresión, adhesivos, adhesivos sensibles a presión, composiciones dentales, recubrimientos de gel, fotorresistentes para electrónica, resistencias de electrograbado, resistencias para el grabado, películas tanto líquidas como secas, máscaras de soldadura, resistencias para fabricar filtros de color para varias aplicaciones de pantalla, resistencias para generar estructuras en los procesos de fabricación de paneles 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 grabación magnética, partes micromecánicas, guías de onda, interruptores ópticos, máscaras de revestimiento, resistencias de grabado, sistemas de prueba de color, revestimientos de cable de fibra de vidrio, plantillas de serigrafía, para producir objetos tridimensionales por medio de estereolitografía, como material de grabación de imágenes, para grabaciones holográficas, circuitos microelectrónicos, materiales decolorantes, material decolorante para materiales de grabación de imágenes, para materiales de grabación de imágenes usando microcápsulas, como material fotorresistente para un sistema de imagen dirigido por láser UV y visible, como material fotorresistente usado para formar capas dieléctricas en una capa de acumulación secuencial de una placa de circuito impreso; en particular el uso de una composición fotopolimerizable como se ha descrito anteriormente para producir pinturas y barnices pigmentados y no pigmentados, recubrimientos en polvo, tintas de impresión, por ejemplo tinta para serigrafía, tintas de impresión offset, impresión por chorro de tinta o flexografía, planchas de impresión, adhesivos, sellados, componentes de encapsulación, composiciones dentales, espumas, compuestos de moldeado, composiciones de compuestos, revestimientos de cable de fibra de vidrio, plantillas de serigrafía, para producir objetos tridimensionales mediante estereolitografía y como material de grabado de imágenes, composiciones fotorresistentes, materiales decolorantes, material decolorante para materiales de grabación de imágenes, para materiales de grabación de imágenes usando microcápsulas.

El fotoiniciador de acuerdo con la invención o mezclas de los fotoiniciadores de acuerdo con la invención con otros fotoiniciadores, también pueden usarse como fotoiniciadores por radicales libres o sistemas de fotoiniciación en formulaciones usadas para la creación rápida de prototipos o procesos de fabricación de aditivos basados en técnicas fotolitográficas.

Dichos procesos son bien conocidos para el experto en la técnica e incluyen por ejemplo estereolitografía usando un láser móvil (proceso SLA), procesamiento de luz digital (DLP) o fotopolimerización de grandes áreas sin máscara (LAMP). Es común a todas estas técnicas la acumulación gradual de objetos tridimensionales mediante un proceso de curado por imagen capa a capa usando una de las técnicas mencionadas anteriormente, seguido de la eliminación del material sin curar mediante un procedimiento adecuado de lavado o revelado. 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 conseguir las propiedades finales deseadas. Los procesos de poscurado anteriormente mencionados se aplican posteriormente, preferentemente de minutos a unas pocas horas después de completar el proceso de formado de la capa precedente. En la etapa de irradiación pueden usarse varias fuentes de luz, por ejemplo, lámparas de mercurio de xenón y lámparas fluorescentes o diodos de emisión de luz (LED).

También es posible combinar el material de curado por radicales con un segundo material 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, los restos de acrilato contenidos en una formulación se polimerizan preferentemente usando iniciadores de radicales, mientras que la polimerización de los restos epoxi se desencadena preferentemente por iniciadores catiónicos. Ambos procesos pueden aplicarse de forma simultánea o pueden combinarse de forma sucesiva.

Como alternativa, la fabricación rápida de prototipos o aditivos también puede realizarse usando tecnologías de impresión 3D y poliinyección respectivamente. El equipamiento correspondiente está disponible en el mercado de, por ejemplo, 3D Systems Inc. bajo su marca ProJet™ o de Strataysys que ofrece sus impresoras 3D PolyJet bajo sus marcas Dimension, Connex, Eden y Pro. Estos ejemplos solo pretenden servir de 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 capa a capa inyectando el material fotocurable, seguido de curado inmediato usando una fuente de radiación adecuada. Las fuentes de radiación adecuadas son, por ejemplo, sistemas de irradiación

usados habitualmente para el curado por radiación, tales como lámparas de mercurio, lámparas de mercurio dopadas, lámparas sin electrodos y similares o lámparas LED de longitudes de onda adecuadas.

5 En estas aplicaciones de fabricación rápida de prototipos o aditivos, los fotoiniciadores de acuerdo con la invención pueden usarse en el material fotopolimérico usado para la producción del objeto tridimensional o en soporte material usado como soporte intermedio para la construcción de estructuras tridimensionales. El material de soporte está diseñado de modo que puede eliminarse fácilmente tras la construcción del objeto tridimensional sin afectar a este último, por ejemplo mediante un proceso de lavado o desarrollo.

10 Los fotoiniciadores de acuerdo con la invención o las mezclas de los fotoiniciadores de acuerdo con la invención con otros fotoiniciadores, también pueden usarse como fotoiniciadores por radicales libres o sistemas de fotoiniciación en formulaciones usadas para aplicaciones que usan fuentes de luz LED (diodos de emisión de luz) para el curado. Las fuentes de luz LED encuentran uso, por ejemplo, para el curado de tintas de chorro de tinta UV, por ejemplo en aplicaciones de paso único de alta velocidad, aplicaciones de alimentación de hojas, aplicaciones de red estrechas, aplicaciones de lecho plano o aplicaciones de formato ancho. Las tintas curables por LED especialmente diseñadas también se usan en procesos de fabricación de prototipos o aditivos usando la tecnología de inyección del fotopolímero. Las fuentes de luz LED también se usan en aplicaciones industriales, tales como, por ejemplo, revestimiento de madera o revestimiento de fibras ópticas (OFC). Otras aplicaciones que usan fuentes de luz LED son aplicaciones de campo, tales como aplicaciones de reparación, por ejemplo revestimientos de reparación de automóviles o industriales o aplicaciones en el campo de la construcción tales como aplicaciones de suelos. Otras aplicaciones son adhesivos tanto para aplicaciones profesionales como de hazlo tú mismo. Aún se encuentran otras aplicaciones en lacas de uñas curables por luz y similares.

25 Están disponibles fuentes de luz LED emiten a distintas longitudes de onda que se extienden desde la visible hasta la corta de UV. Sin embargo, en vista del precio/nivel de rendimiento de los distintos diodos LED y las consideraciones de seguridad del proceso, se prefieren los LED que emiten en el espectro visible o UV-A. Las fuentes de luz LED que emiten en el espectro visible, por ejemplo a 470 nm, se prefieren especialmente para aplicaciones dentales o médicas. Las fuentes de luz LED que emiten en el intervalo visible o de UV-A, por ejemplo a 405 nm, 395 nm, 385 nm o 365 nm se prefieren para aplicaciones técnicas. Se prefieren en especial los LED que emiten a 405 nm, 395 nm o 385 nm. Dado que las mezclas de fotoiniciadores líquidos de acuerdo con la invención tienen buena absorción en este intervalo y se someten a un proceso de fotoblanqueo, son especialmente adecuados para su uso en dichas aplicaciones.

35 Cuando se usan fuentes de luz LED para el curado, puede ser ventajoso usar mezclas de fotoiniciadores de acuerdo con la invención en combinación con otro compuesto fotoiniciador (C). Se prefiere la combinación con derivados de benzofenona (sustituida), derivados de glioxilato de fenilo o derivados de tiosantona. Se prefiere especialmente la combinación de mezclas de fotoiniciadores líquidos de acuerdo con la invención con derivados de tioxantona.

40 La invención también se refiere al uso de fotoiniciadores como se han descrito anteriormente como agentes reductores fotolátentes para la reducción de cationes metálicos a cationes metálicos con un estado de oxidación menor o a metales en la forma de nanopartículas de metal o patrones metálicos. Las rutas fotoquímicas para la reducción de sales de metal, por ejemplo sales de Ag^+ o Au^{3+} (Scaiano *et al.*, Pure Appl. Chem 2009, 81, 635) o sales de Cu^{2+} (Paconi *et al.* Photochem. Photobiol Sci. 2010, 9, 766; Zhu *et al.*, Langmuir 2012, 28, 14461) se han reportado en la bibliografía y son de gran interés, por ejemplo, para la preparación de imágenes de nanoestructuras que contienen nanopartículas metálicas. La reducción fotoinducida selectiva de Cu^{2+} a Cu^+ también se ha reportado (Adzima *et al.* Nat. Chem. Chem. 2011, 3, 256). El Cu^+ generado fotoquímicamente es útil por ejemplo como catalizador para la reacción de cicloadición azida-alquino catalizada por cobre (I) ("reacción click") o como catalizador para la polimerización por radicales de transferencia atómica (ATRP), permitiendo aplicar las ventajas del control espaciotemporal de una reacción inducida por luz a estos procesos.

50 Los cationes metálicos a reducir normalmente se usan en forma de una sal correspondiente, por ejemplo haluro o triflato de plata, una sal de sulfato de cobre (II) o HAuCl_4 . Estas sales son solubles en disolventes polares o agua. Así, los fotoiniciadores con suficiente solubilidad en un entorno polar o incluso acuoso, son requeridos. Dado que la reducción fotoinducida a menudo se realiza en un material de matriz que absorbe luz de longitudes de onda más cortas o en presencia de compuestos fotolábiles tales como azidas en el caso de la "reacción click", se prefieren los fotoiniciadores que absorben en el intervalo de UV-A o visible.

60 Por lo tanto, son especialmente adecuados para estas aplicaciones los fotoiniciadores de estructura (II) de la presente invención, que son solubles en disolventes polares o agua y absorben luz en el intervalo de UV-A y visible. En una forma especial de esta aplicación, se prefieren especialmente fotoiniciadores de estructuras (II) donde el catión Q^{m+} en sí mismo es un catión de metal a reducir. Son ejemplos los fotoiniciadores monovalentes ($m = 1$) de estructura (II) con Q^{m+} siendo Ag^+ , fotoiniciadores divalentes ($m = 2$) de estructura (II) con Q^{m+} siendo Cu^{2+} o fotoiniciadores trivalentes ($m = 3$) de estructura (II) con Q^{m+} siendo Au^{3+} .

65 Si el catión metálico a reducir tiene un estado de oxidación de +1, tal como, por ejemplo Ag^+ , el resultado de la reducción fotoinducida es el metal, tal como, por ejemplo {Ag}. Si el metal a reducir tiene un estado de oxidación

mayor que +1, por ejemplo Cu^{+2} , el resultado de la reducción fotoinducida es, dependiendo de las condiciones de reducción, un catión metálico de un estado de oxidación menor, por ejemplo Cu^+ o el metal, por ejemplo $\{\text{Cu}(0)\}$. Es posible controlar la reducción por la estequiometría del fotocatalizador añadido o por la adición de ciertos agentes complejantes tales como aminas o polivinilpirrolidona (PVP).

5 Se ha informado del uso de una reducción fotoinducida de Cu^{2+} a Cu^{1+} como in activador fotolante de las reacciones de reticulación catalizadas por cobre (I) o reacciones de polimerización. El Cu^{1+} fotogenerado puede usarse para catalizar la cicloadición de grupos alquino a grupos azida conocida como reacción "click". En esta secuencia de reacción es de suma importancia activar el proceso de reducción del cobre en las longitudes de onda
10 las largas posibles, para evitar la descomposición fotoquímica de los grupos azida. Esto se ha logrado en la bibliografía usando fotoiniciadores de óxido de monoacilfosfina. Es obvio que con los nuevos compuestos de tipo óxido de bisacilfosfina de la presente invención, puede lograrse una mejor separación de los dos procesos fotoquímicos, dado que el óxido de bisacilfosfina de la presente invención absorbe luz en longitudes de onda más largas que el óxido de monoacilfosfina. Por lo tanto la reducción de cobre puede iniciarse con longitudes de onda de
15 luz visible o más larga, que no afecta a los grupos azida que solo absorben en el espectro UV. Como consecuencia se consigue una reticulación más limpia y eficaz usando los nuevos fotocatalizadores de la invención.

También se ha mostrado en la bibliografía que el uso de sales de cobre del ácido monoacilfosfónico adecuadas es ventajoso para dichas aplicaciones (Gong *et al.*, Chem. Commun. Chem. 2013, 49, 7950). El uso de sales de cobre
20 del ácido bisacilfosfónico de la presente invención (fotoiniciadores divalentes ($m = 2$) de estructura (II) con Q^m+ siendo Cu^{2+}) da la ventaja adicional de una mayor selectividad debido al posible uso de luz de longitudes de onda más largas. Es posible preparar y aislar dichas sales de cobre del ácido bisacilfosfónico mediante una reacción de metátesis de una sal de ácido bisacilfosfónico, por ejemplo una sal de amonio, con una sal de cobre (II), por ejemplo sulfato de cobre (II). También es posible preparar sales de cobre de ácido bisacilfosfónico *in situ* mezclando
25 soluciones de sal de ácido bisacilfosfónico, por ejemplo una sal de amonio, con una solución de una sal de cobre (II), por ejemplo sulfato de cobre (II) sin aislamiento de la sal de cobre del ácido bisacilfosfónico. También es posible obtener las sales de cobre de ácido bisacilfosfónico por reacción directa de un ácido bisacilfosfónico de estructura (I) ($n = 1$, $Y = \text{O}$ y $\text{R}_4 = \text{H}$) con una sal de cobre adecuada, tal como $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

30 De forma análoga, el Cu^{+1} fotogenerado puede usarse, por ejemplo, como catalizador para polimerizaciones de ATRP mediadas por cobre. De nuevo la absorbancia más larga de los compuestos fotolantes de esta invención permite una mejor selectividad.

La reducción fotoinducida de cationes metálicos a metal es útil por ejemplo para la producción de materiales
35 conductores de nano partículas metálicas finamente dispersos en un material matriz. Dado que la luz se usa para controlar los procesos, pueden obtenerse estructuras conductoras de imagen. Se prefiere la producción de cobre metálico para muchas aplicaciones en comparación con otros metales, debido al coste menor de las sales de cobre en comparación con las sales de plata u oro. Otro de los intereses es un proceso como se ha descrito anteriormente para producir pinturas y barnices pigmentados y no pigmentados, recubrimientos en polvo, tintas de impresión,
40 planchas de impresión, adhesivos, adhesivos sensibles a presión, composiciones dentales, recubrimientos de gel, fotorresistentes para electrónica, resistencias de electrograbado, resistencias para el grabado, películas tanto líquidas como secas, máscaras de soldadura, resistencias para fabricar filtros de color para varias aplicaciones de pantalla, resistencias para generar estructuras en los procesos de fabricación de paneles de pantallas de plasma, pantallas de electroluminiscencia y LCD, espaciadores para LCD, para el almacenamiento de datos holográficos
45 (HDS), como composición para encapsular componentes eléctricos y electrónicos, para producir materiales de grabación magnética, partes micromecánicas, guías de onda, interruptores ópticos, máscaras de revestimiento, resistencias de grabado, sistemas de prueba de color, revestimientos de cable de fibra de vidrio, plantillas de serigrafía, para producir objetos tridimensionales por medio de estereolitografía, como material de grabación de imágenes, para grabaciones holográficas, circuitos microelectrónicos, materiales decolorantes, material decolorante
50 para materiales de grabación de imágenes, para materiales de grabación de imágenes usando microcápsulas, como material fotorresistente para un sistema de imagen dirigido por láser UV y visible, como material fotorresistente usado para formar capas dieléctricas en una capa de acumulación secuencial de una placa de circuito impreso; en particular un proceso para la preparación de pinturas y barnices pigmentados y no pigmentados, recubrimientos en polvo, tintas de impresión, por ejemplo tinta para serigrafía, tintas de impresión offset, impresión por chorro de tinta o flexografía, planchas de impresión, adhesivos, sellados, componentes de encapsulación, composiciones dentales,
55 espumas, compuestos de moldeado, composiciones de compuestos, revestimientos de cable de fibra de vidrio, plantillas de serigrafía, para producir objetos tridimensionales mediante estereolitografía y como material de grabado de imágenes, composiciones fotorresistentes, materiales decolorantes, material decolorante para materiales de grabación de imágenes, para materiales de grabación de imágenes usando microcápsulas.

60 Se prefiere un proceso como se ha descrito anteriormente para la preparación de revestimientos de superficie pigmentados y no pigmentados, revestimientos de sobreimpresión, recubrimientos en polvo, tintas de impresión, tintas de chorro de tinta, recubrimientos de gel, materiales compuestos o revestimientos de fibra de vidrio.

65 La invención se refiere también a un sustrato revestido que está revestido en al menos una superficie con una composición como se ha descrito anteriormente e irradiado con radiación electromagnética, así como a una

composición polimerizada o reticulada obtenida mediante curado de una composición polimerizable como se ha descrito anteriormente.

5 Es de interés particular el uso de una composición como se ha descrito anteriormente como un revestimiento de superficie para materiales de envasado de alimentos, así como un proceso como se ha descrito anteriormente para la producción de un revestimiento de superficie para materiales de envasado de comida que emplea una composición como se ha descrito anteriormente.

10 La facilidad de otras transformaciones del ácido bisacilfosfínico de la presente invención permite un fácil acceso a una amplia variedad de derivados del ácido bisacilfosfónico que poseen propiedades de aplicación muy distintas. Por ejemplo, los derivados con excelente solubilidad o compatibilidad con un entorno altamente polar tal como formulaciones acuosas son accesibles, así como los compuestos compatibles con resinas de muy baja polaridad. Además, mediante variaciones sencillas de los reactivos en la etapa de intercambio o de adición, pueden variar las propiedades físicas desde compuestos de alto punto de fusión a derivados líquidos de baja viscosidad. Además, las condiciones de reacción suaves requeridas para la modificación de los derivados de ácido bisacilfosfínico toleran una amplia variedad de grupos funcionales. Por lo tanto, los derivados con grupos reactivos adecuados para reacciones adicionales o derivados copolimerizables son fácilmente accesibles. Además, es posible la incorporación de otros restos fotoiniciadores u otros aditivos en la estructura del ácido bisacilfosfínico.

20 Una variación fácil de las propiedades en la técnica es altamente deseable para el desarrollo de fotoiniciadores hechos a medida.

25 Se sabe que los óxidos de monoacil y bisacilfosfina tienen una estabilidad química limitada en presencia de nucleófilos tales como aminas primarias y secundarias o en un medio básico. Esta propiedad inherente limita de forma considerable la aplicación de dichos fotoiniciadores a formulaciones que no contienen dichos nucleófilos o bases. Sin embargo, el uso de aminas u oligómeros modificados con aminas, es deseable para aplicaciones, por ejemplo si la inhibición de oxígeno es una cuestión importante. Sorprendentemente se ha encontrado que los derivados de ácido bisacilfosfínico de la presente invención muestran una estabilidad mucho mayor frente a nucleófilos o condiciones básicas. Por lo tanto pueden usarse como fotoiniciadores en formulaciones que contienen por ejemplo aminas, o en sistemas básicos acuosos sin comprometer la estabilidad química del fotoiniciador.

35 El ajuste fino de las propiedades de absorción a los requerimientos de la aplicación es otra cuestión importante para el desarrollo de fotoiniciadores eficaces. Dado que la absorción de longitudes de onda largas se debe a la interacción entre el fosfinoilo y los grupos carbonilo, la influencia de los sustituyentes en el grupo aroilo o el sustituyente P-alquilo o P-arilo en los espectros de absorción es solamente de menor importancia. Es bien conocido que los óxidos de monoacilfosfina tiene una absorción más inclinada al azul que los óxidos de bisacilfosfina, lo que implica menos amarilleo en el artículo curado, pero dichos óxidos de monoacilfosfina son menos eficaces como fotoiniciadores. Sorprendentemente, se ha encontrado que la modificación del heterosustituyente en los derivados de ácido bisacilfosfínicos de la presente invención tiene una influencia significativa en la banda de absorción de longitud de onda larga del fotoiniciador. Tanto el tipo del heteroátomo como el patrón de sustitución, incluyendo el hacinamiento estérico, tienen influencia en las características de absorción.

45 Como ejemplo, los ésteres de ácido bisacilfosfínicos simples muestran bandas de absorción que se desvían más al azul que aquellas en P de los óxidos de bisacilfosfina sustituidos con C. Los óxidos de bisacilfosfina con propiedades de absorción y amarilleo similares a las de los óxidos de monoacilfosfina, pero el rendimiento de curado de los óxidos de bisacilfosfina debido a la habilidad para producir cuatro radicales iniciadores, están disponibles. Dichas propiedades son deseables en aplicaciones en donde se requiere una alta eficacia de curado y bajo amarilleamiento, como por ejemplo para el curado de revestimientos pigmentados con blanco.

50 Por otro lado, las amidas de ácido bisacilfosfínico que poseen sustituyentes amina estéricamente apiñados exhiben un espectro de absorción más desplazado al rojo. Por lo tanto proporcionan una mayor eficacia de curado si se usa luz de longitud de onda larga. Dichas propiedades son deseables por ejemplo para el curado con fuentes de luz LED, donde se usan líneas de emisión de banda estrecha de 405 nm o longitudes de onda más largas.

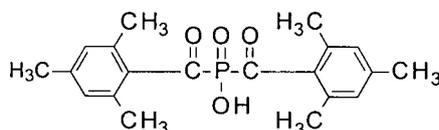
55 Por lo tanto, mediante selección adecuada del tipo de sustituyente en el fósforo, es posible el ajuste fino de las propiedades de absorción del ácido bisacilfosfínico a la región espectral deseada.

60 Los compuestos de la presente invención, que comprenden restos de polietilenglicol, en general compuestos líquidos con una buena compatibilidad tanto con medios no polares como polares tales como formulaciones con base de agua, se obtienen. Especialmente la combinación de la compatibilidad del compuesto fotoiniciador con medios no polares (por ejemplo, formulación orgánica) y medios polares (por ejemplo, formulaciones basadas en agua) es una propiedad altamente requerida.

65 Los siguientes ejemplos ilustran la invención con más detalle, aunque no se pretende que la invención se limite a los ejemplos. Como en la descripción restante y en las reivindicaciones de la patente, las partes o porcentajes son en peso, a menos que se indique otra cosa.

General: Los disolventes se usan tal como se reciben (sin ningún tratamiento) o se secan sobre tamices moleculares o por destilación azeotrópica. El curso de la reacción se controla por espectroscopía por RMN ^{31}P .

5 **Ejemplo 1** Preparación de ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico



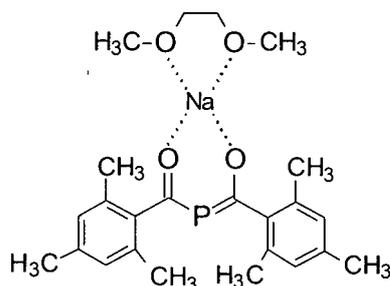
10 1a) Preparación de Na_3P

Se suspenden 3,45 g de arena de sodio (150 mmol, 3 equiv., $M = 22,99 \text{ g/mol}$), 1,55 g de fósforo rojo purificado (50,0 mmol, 1 equiv., $M = 30,97 \text{ g/mol}$) y 125 mg de naftaleno (1,0 mmol, $M = 128,17 \text{ g/mol}$) en 120 ml de dimetoxietano (DME). La suspensión se calienta hasta $75 \text{ }^\circ\text{C}$ y se mantiene a esta temperatura durante 20 h mientras se agita. Tiene lugar un cambio de color de verde, a pardo rojizo hasta negro.

15 1b) Preparación de NaPH_2

La mezcla de reacción de la etapa 1a) se enfría hasta de -10 a $-15 \text{ }^\circ\text{C}$. Se añaden 10 ml de *tert*-butanol (0,1 mol, 2 equiv., $M = 74,12 \text{ g/mol}$) en 10 ml de DME durante 20 min mientras se agita. Se obtiene una solución de color pardo casi transparente, que contiene una pequeña cantidad de sodio sin reaccionar. Se continua la agitación durante otros 20 min.

20 1c) Preparación de bis(mesitoil)fosfuro de sodioxDME, $\{\text{Na}[\text{P}(\text{COMes})_2]_2 \times \text{DME}\}$



25 Se añaden rápidamente 16,8 ml de cloruro de 2,4,6-trimetilbenzoílo (TMBCl) (0,1 mol, 2 equiv., $M = 182,65 \text{ g/mol}$) a la mezcla de reacción de la etapa 1b), dando como resultado un cambio de color a amarillo. La mezcla de reacción se agita durante otros 20 min con enfriamiento en hielo, seguido de agitación durante una hora a temperatura ambiente. El espectro de la RMN ^{31}P muestra una señal para el bis(mesitoil)fosfuro de sodioxDME $\{\text{Na}[\text{P}(\text{COMes})_2]_2 \times \text{DME}\}$ a 82 ppm ($>95 \%$).

30 1c-1) Aislamiento de $\{\text{Na}[\text{P}(\text{COMes})_2]_2 \times \text{DME}\}$

35 La mezcla de reacción de la etapa 1c) se concentra a alto vacío. La espuma resultante de color amarillo anaranjado se recoge en 100 ml de tolueno y después se filtra. La torta de filtro se lava con tolueno proporcionando una solución filtrada transparente de color amarillo anaranjado. La solución de filtrado se concentra al vacío hasta un volumen de aproximadamente 70 ml y después se cubre cuidadosamente con hexano (30 ml). Se separan cristales cúbicos de color amarillo de la solución y después se identifican como bis(mesitoil)fosfuro de sodioxDME $\{\text{Na}[\text{P}(\text{COMes})_2]_2 \times \text{DME}\}$ ($\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{NaO}_4\text{P}$, $M = 438,47 \text{ g/mol}$) mediante espectroscopía de RMN ^{31}P -, ^1H - y ^{13}C . Asimismo, el análisis estructural por rayos X de un solo cristal muestra que los cristales se componen de un complejo de pares de iones de la fórmula $[\text{Na}_3[\text{P}(\text{COMes})_2]_4][\text{Na}(\text{DME})_3]$. P.f. = $208 \text{ }^\circ\text{C}$. P{H}-RMN $^{31}(\text{C}_6\text{D}_6, 25 \text{ }^\circ\text{C})$: $\delta = 84,1 \text{ (a.)}$.

40 1c-2) Se obtiene un producto libre de DME si la solución filtrada de tolueno de la etapa 1c-1) primero se concentra completamente al vacío. El residuo se suspende en n-hexano (80 ml), el sólido de color amarillo resultante se elimina por filtración y se seca a alto vacío. De acuerdo con las mediciones de espectroscopía por RMN, el producto consiste en $\{\text{Na}[\text{P}(\text{COMes})_2]_2\}$ libre de DME ($\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NaO}_2\text{P}$, $M=348,35 \text{ g/mol}$).

50 Como alternativa, puede prepararse (bis(mesitoil)fosfuro) de sodioxDME mediante acilación con cloruro de 2,4,6-trimetilbenzoílo de diferentes tipos de complejos metálicos de fosfina, preparados por uno de los siguientes métodos descritos en el documento WO 2006056541:

1. a partir de fósforo rojo, polvo de litio y naftaleno como catalizador, pero sin una fuente de protones (ejemplo

2a-c),

2. a partir de fósforo rojo, polvo de litio, naftaleno y 3-metil-3-pentanol (ejemplo 5a-c),

3. a partir de fósforo rojo, litio granulado, naftaleno y 3-metil-3-pentanol (ejemplo 7a-c)

5 4. a partir de tricloruro de fósforo, sodio y 3-metil-3-pentanol (ejemplo 4a-c) y e) a partir de fosfuro de sodio y *tert*-butóxido de sodio (ejemplos 12 y 13)].

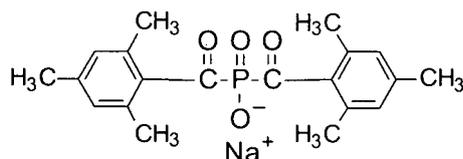
1d) Ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico

10 Se disuelven 5,33 g (15,3 mmol) de bis(mesitoil)fosfuro de sodio (preparado de acuerdo con 1c-1) en 20 ml de dimetoxietano en a un matraz de 150 ml de Schlenk en atmósfera inerte. Se añade ácido acético (0,875 ml, 15,3 mmol) mientras se agita la solución a temperatura ambiente. Después de 3 horas, el disolvente se elimina al vacío y se añaden 30 ml de tolueno al sólido restante para dar una suspensión de color amarillo. Se elimina el acetato de sodio mediante filtración sobre celite, proporcionando una solución transparente de color amarillento de HP(COMes)₂. Posteriormente se añaden 4 ml de una solución al 30 % de peróxido de hidrógeno acuoso (35,2 mmol)

15 durante 15 minutos a 0 °C en oscuridad. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante una noche, la solución se concentra posteriormente y el precipitado se aísla por filtración. El precipitado de color blanco se lava con hexano (3 x 10 ml), se disuelve en 50 ml de THF y la solución se seca sobre sulfato sódico. Después de la filtración el disolvente se elimina al vacío y el sólido restante se disuelve en 75 ml de tolueno a 60 °C. Después de enfriar lentamente hasta -15 °C, se obtienen 4,353 g (12,15 mmol, 80 %) de ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico en

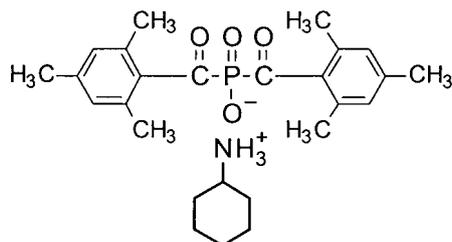
20 forma de un sólido de color blanquecino con un punto de fusión de 133 °C.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 7,9 (s, 14 H, P-OH), 6,65 (s, 4 H, Mes CH), 2,38 (s, 12 H, Mes o-CH₃), 2,13 (s, 6 H, Mes p-CH₃). RMN ³¹Pb(121,5 MHz, CDCl₃): δ = -1,86 ppm.

25 **Ejemplo 2** Preparación de sal sódica del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico

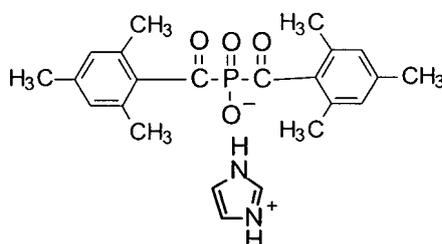
30 Se disuelven 150 mg (0,42 mmol) de ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico (ejemplo 1d) en 5 ml de etanol. Se añaden 35,2 mg (0,42 mmol) de solución de hidrogenocarbonato a esta solución mientras se agita. Se continúa agitando durante una hora a temperatura ambiente y el disolvente se elimina posteriormente al vacío, proporcionando sal sódica del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico en forma de un sólido de color amarillo.

RMN ³¹P (D₂O): δ = 0,58 ppm.

35 **Ejemplo 3** Preparación de sal de ciclohexilamonio del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico

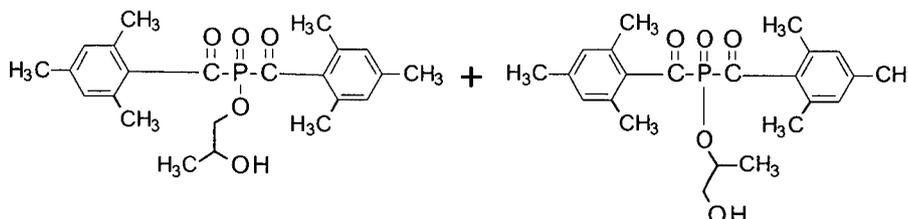
40 Se disuelven 100 mg (0,28 mmol) de ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico (ejemplo 1d) en 12 ml de metanol. Se añaden 32 μl (0,28 mmol) de ciclohexilamina y la solución se agita durante una hora a temperatura ambiente. El disolvente se elimina al vacío para dar sal de ciclohexilamonio del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico en forma de un sólido de color amarillo.

RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 3,55 ppm.

45 **Ejemplo 4** Preparación de sal de imidazolio del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico

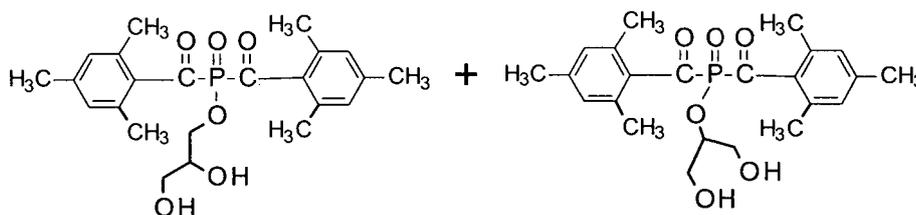
Seguendo el procedimiento del ejemplo 3, pero usando un equivalente de imidazol en lugar de ciclohexilamina, se obtiene imidazolio del ácido (2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico en forma de un sólido de color amarillento. RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 1,33 ppm.

5 **Ejemplo comparativo 5** Preparación de una mezcla de 2-hidroxi-prop-1-il éster del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico y 2-hidroxi-2-prop-2-il éster del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico



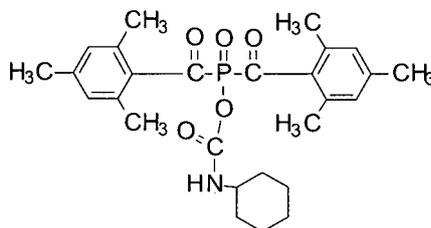
10 Se suspenden 30 mg (0,084 mmol) de ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico (ejemplo 1d) en 0,5 ml benceno. Se añaden 48,6 μl (0,084 mmol) de óxido de 1,2-propileno a la suspensión mientras se agita. Después de 10 minutos de agitación, la mezcla de reacción se convierte en una solución transparente de color amarillo. El análisis por RMN ¹H- y ³¹P de la solución indica la presencia de los dos compuestos isoméricos 2-hidroxi-prop-1-il éster del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico (5a) y 2-hidroxi-2-prop-2-il éster del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico (5b). La mezcla del producto se aísla por evaporación del disolvente al vacío. RMN ³¹P (C₆D₆): δ = 0,0 ppm (4a); δ = -0,03 ppm (4b).

20 **Ejemplo comparativo 6** Preparación de una mezcla de 2,3-dihidroxi-prop-1-il éster del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico éster y 1,3-dihidroxi-2-prop-2-il éster del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico



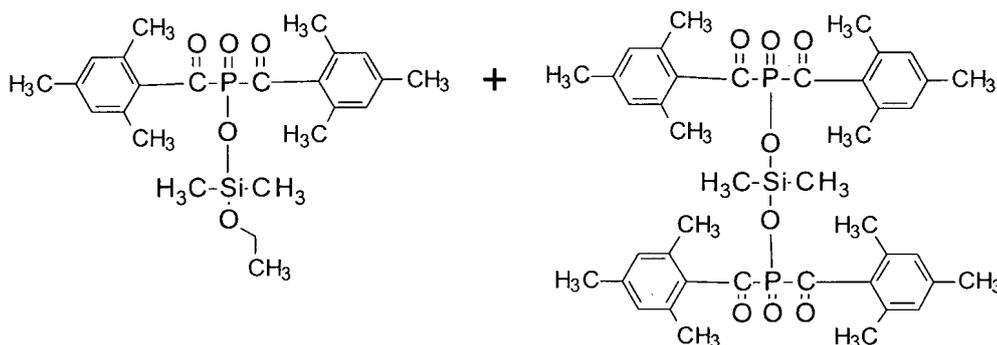
25 Siguiendo el procedimiento por ejemplo 5, pero usando óxido 3-hidroxi-1,2-propileno (glicidol) en lugar de óxido 1,2-propileno, se obtuvo una mezcla de 2,3-dihidroxi-prop-1-il éster del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico y 1,3-dihidroxi-2-prop-2-il éster del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico. RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 0,16 ppm (6a); δ = 0,18 ppm (6b).

30 **Ejemplo comparativo 7** Preparación de O-[bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfinoil]-N-ciclohexiluretano de bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico



35 Se disuelven 360 mg (1 mmol) de ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico (ejemplo 1d) en 10 ml de THF. Posteriormente se añaden 0,13 ml (1 mmol) de ciclohexilisocianato mientras se agita. El producto de adición que precipita lentamente de la solución de reacción en forma de un sólido de color amarillo claro se recoge por filtración, se lava con hexano y se seca al vacío. RMN ³¹P(d₆-DMSO): δ = 4,47 ppm.

40 **Ejemplo comparativo 8** Preparación de [bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfinoiloxi]-etoxi-dimetil-silano y di[bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfinoiloxi]-dimetil-silano

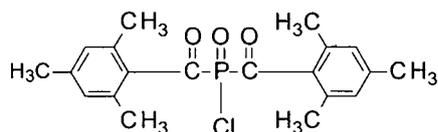


Se disuelven 30 mg de ácido (0,084 mmol) bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico (ejemplo 1d) en 0,5 ml cloroformo y se mezcla con 14,5 μ l (0,084 mmol) de dietoxi dimetilsilano.

Después de agitar el disolvente se evapora al vacío para dar el producto en bruto. Los espectros de la RMN indican la presencia de cantidades menores de di[bis(2,4,6-trimetil-benzoil)]-fosfinil-dimetil silano (8b) además de bis(2,4,6-trimetil-benzoil)fosfinil-etoxidimetil silano (8a).

RMN ³¹P (CDCl₃), 8a: δ = -9,9 ppm

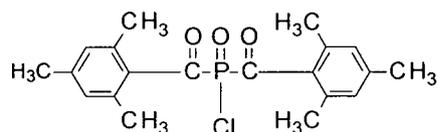
Ejemplo 9 Preparación de cloruro del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico con cloruro de tionilo



Se disuelven 200 mg (0,56 mmol) de ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico (ejemplo 1d) en 15 ml de tolueno. Se añaden 49 μ l (0,67 mmol) de cloruro de tionilo y la mezcla de reacción se agita vigorosamente durante una noche a temperatura ambiente. Posteriormente se elimina el disolvente al vacío para dar cloruro del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico en forma de un sólido de color amarillo pálido.

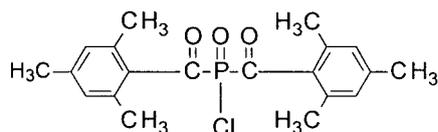
RMN ³¹P (CD₂Cl₂): δ = 11,35 ppm.

Ejemplo 10 Preparación de cloruro del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico con cloruro de oxalilo

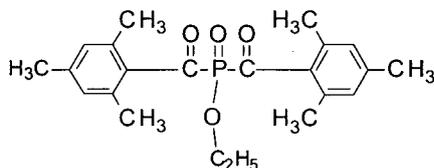


A una solución de 2,15 g (6 mmol) de ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico (ejemplo 1d) en 30 ml de THF seco a 0 °C en atmósfera de argón 2,05 ml se le añade cloruro de oxalilo (3,1 g, 24 mmol) gota a gota durante 5 minutos. Se observa un ligero aumento de la temperatura. La mezcla de reacción se deja calentar a temperatura ambiente y se agita durante 2,5 h para eliminar todos los volátiles al vacío. El cloruro de ácido se caracteriza por un pico a 10,1 ppm en el espectro de la RMN ³¹P (CDCl₃). El producto no se aísla sino que se usa *in situ* en la reacción del ejemplo 12.

Ejemplo 11 Preparación de cloruro del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico a partir de sal de sodio del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico



Se disuelve ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico (ejemplo 1d) (1,9503 g, 5,44 mmol, 1 equiv.) en etanol (15 ml) en un matraz Schlenk de 50 ml. Posteriormente, se añade NaHCO₃ (0,548 g, 6,53 mmol, 1,2 equiv.) a la solución en agitación a temperatura ambiente. Después de 1 h, el disolvente se elimina al vacío y el sólido de color amarillo se seca a alto vacío. El producto se suspende en THF (50 ml) en atmósfera de argón y se añaden cloruro de oxalilo (1,5 ml, 17,47 mmol, 3,2 equiv.) y DMF (50 ml, 0,65 mmol, 12 mol-%) gota a gota. La mezcla de reacción se agita vigorosamente a temperatura ambiente durante 12 h y se concentra al vacío para eliminar el exceso de cloruro de oxalilo. El producto así obtenido no se aísla sino que se usa *in situ* en las reacciones de los ejemplos 14 y 20-23.

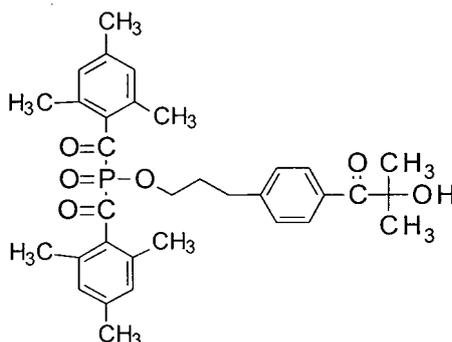
Ejemplo comparativo 12 Preparación de etil éster del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico

5

A una solución del cloruro del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico en bruto (ejemplo 9) en 40 ml de tolueno seco y 1,1 ml (0,8 g, 8 mmol) de trietilamina se le añadió gota a gota a temperatura ambiente 3,5 ml (2,76 g, 60 mmol) de etanol durante 5 minutos. Se observa un aumento de la temperatura. Después de agitar durante 15 h, la mezcla de reacción se vierte en agua y se extrae con acetato de etilo (3 x 20 ml). Los extractos orgánicos combinados se lavan con salmuera, se secan (MgSO₄) y se concentran para dar 2,2 g de un aceite de color amarillo que cristaliza lentamente a temperatura ambiente. La recrystalización a partir de heptano/etilacetato 10:1 da 0,52 g (22 %) de un sólido de color blanco. La cromatografía en columna del licor madre concentrado sobre sílice con 6:1 de hexano:etilacetato proporciona otros 0,75 g (rendimiento total 57 %) del sólido de color blanco: pf 114-118 °C. RMN ¹H (CDCl₃): δ = 6,88 (s, 4), 4,01 (quintuplete, 2, J=7,2 Hz), 2,35 (s, 12), 2,30 (s, 6) y 1,14 (t, 3, J=5,2 Hz) ppm; RMN ³¹P (CDCl₃): δ = -0,43 ppm.

10

15

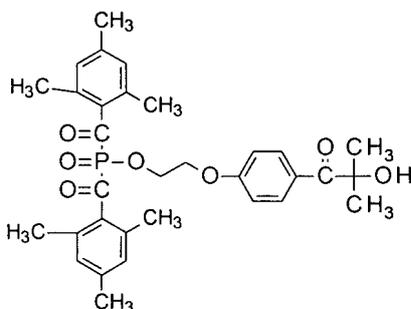
Ejemplo comparativo 13 Preparación 3-[4-{2'-hidroxi-2'-metil-propanoil}fenil]-propil éster del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico

20

Se disuelven 210 mg (0,56 mmol) de cloruro del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico (ejemplo 9) en 4 ml de diclorometano. Esta solución se añade gota a gota usando un filtro de jeringa a una solución de 24 mg (0,56 mmol) de [4'-(3"-hidroxipropil)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-propan-1-ona en 4 ml de diclorometano a 0 °C. La mezcla de reacción se deja calentar hasta temperatura ambiente y se agita durante una noche, mientras que el cloruro de hidrógeno gaseoso en evolución se drena del recipiente de reacción. Se aísla 3-[4-{2'-hidroxi-2'-metil-propanoil}fenil]-propil éster del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico en forma de un sólido de color amarillo. La estructura se confirma mediante un análisis por rayos X. RMN ³¹P (CH₂Cl₂): δ = 0,28 ppm.

25

30

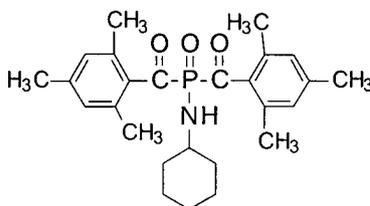
Ejemplo comparativo 14 Preparación de 2-[4-{2'-hidroxi-2'-metil-propanoil}feniloxi]-etil ester del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico

35

El cloruro del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico en bruto (5,45 mmol, 1 equiv.), preparado de acuerdo con el ejemplo 11, se disuelve en diclorometano (20 ml) y la solución se añade posteriormente gota a gota a temperatura ambiente a una solución de Irgacure® 2959 (= 4[(2-hidroxietoxi)-benzoil]-1-hidroxi-1-metil etano) (1,595 g, 7,12 mmol, 1 equiv.) en diclorometano (40 ml). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 12 h. El disolvente se elimina a presión reducida. Después de recrystalización a partir de una mezcla de tolueno/hexano

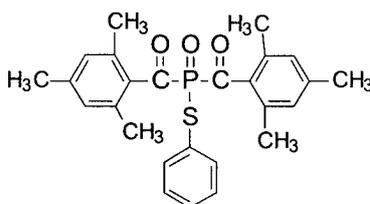
(10 ml/5 ml, -15 °C), se obtiene 2-[4-{2'-hidroxi-2'-metil-propanoil}feniloxi]-etil éster del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico en forma de uno de color amarillo claro (3,66 g, 91 %).
RMN ³¹P (C₆D₆): δ = 0,710 ppm.

- 5 **Ejemplo 15** Preparación de N-ciclohexilamida 1-[bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfinil]-piperidina del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico



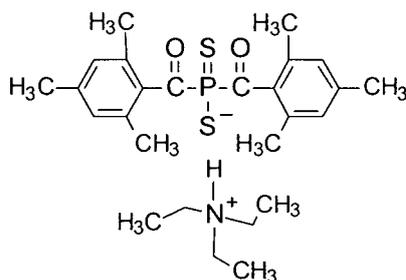
- 10 Se disuelven 217 mg (0,575 mmol) de cloruro del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico (ejemplo 8) en 4 ml de diclorometano. A la solución transparente de color amarillo así obtenida, se le añaden gota a gota mientras se agita 67 μl (0,575 mmol) de ciclohexilamina y 80 μl de trietilamina (0,575 mmol) en 2 ml de diclorometano. Después de 12 horas a temperatura ambiente el disolvente se elimina al vacío para dar N-ciclohexilamida del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico en forma de un sólido de color amarillo. La estructura se confirma mediante un análisis por rayos X.
15 RMN ³¹P (C₆D₆): δ = 4,40 ppm.

Ejemplo 16 Preparación de S-fenil éster del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico



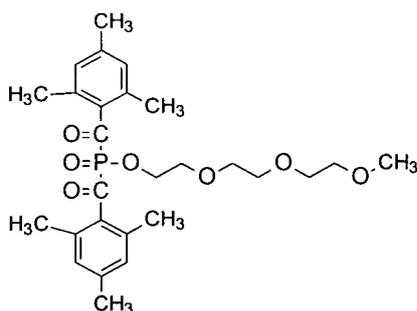
- 20 Se disuelven 210 mg (0,56 mmol) de cloruro del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico (ejemplo 8) en 4 ml de diclorometano. La solución se añade gota a gota a través de un filtro de jeringa de teflón a 68,5 μl (0,56 mmol) de tiofenolato de sodio disuelto en 4 ml de diclorometano. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 12 horas mientras precipita el cloruro de sodio. Después de la filtración, el disolvente se elimina al vacío,
25 para dar S-fenil éster del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico en forma de un sólido de color amarillo.
RMN ³¹P (CH₂Cl₂): δ = -0,39 ppm.

Ejemplo 17 Preparación de sal de trietilamonio del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico



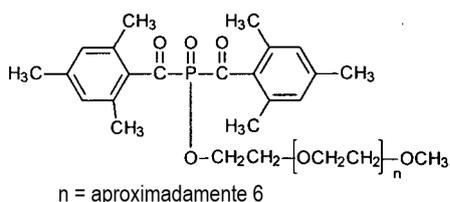
- 30 Una mezcla de 0,664 g (2,03 mmol) de HP(COMes)₂ (Mes = mesitilo; preparado como se indica en ejemplo 1d) y 0,283 ml (2,03 mol) de trietilamina en 8 ml de tolueno se prepara en un tubo Schlenk de 50 ml en atmósfera de argón. Posteriormente se añaden 0,143 g (4,46 mmol) de azufre elemental a la mezcla mientras se agita a temperatura ambiente. Después de una hora, el exceso de azufre se elimina por filtración y el disolvente se evapora del filtrado al vacío para dar 0,92 g (1,87 mmol) de sal de trietilamonio del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico en forma de una sal de color amarillo.
35 RMN ¹H (C₆D₆): δ = 9,13 (s, 1 H, N-H); 6,83 (s, 4 H, Mes CH), 2,93 (s, 12 H, Mes o-CH₃), 2,40 (c, 6 H, NCH₂ CH₃), 2,21 (s, 6 H, Mes p-CH₃) 0,71 (t, 9 H, NCH₂ CH₃), RMN ³¹P (C₆D₆): δ = 63,54 ppm.

Ejemplo 18 Preparación de 2-[2-(2-metoxietiloxi)etiloxi]etil éster del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico



- El cloruro del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico de color amarillo en bruto, preparado como ejemplo 11 se disuelve en diclorometano (20 ml). Se añade gota a gota una solución de trietilenglicol monometil éter (0,853 ml, 5,44 mmol, 1 equiv.) y trietilamina (0,756 ml, 5,44 mmol, 1 equiv.) en diclorometano (10 ml) a una solución de cloruro del ácido bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfínico. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 12 h, posteriormente la solución se diluye con diclorometano (100 ml) y se extrae con HCl ac. (0,1 M, 2 x 50 ml). La fase orgánica se seca sobre NaSO₄, se filtra y se concentra *al vacío* para producir 2-[2-(2-metoxietiloxi)-etiloxi]etil éster del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico en forma de un aceite de color naranja.
- 10 RMN ³¹P (CH₂Cl₂): δ = -4,984 ppm.

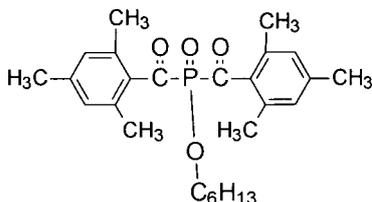
Ejemplo 19 Preparación de éster del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico de Pluriol A 350



- 15 El compuesto de este ejemplo se prepara como el ejemplo 18 excepto porque se usa Pluriol A 350 (disponible en BASF SE, una mezcla técnica de polietilenglicol monometil éteres con un promedio de seis restos de etilenglicol y un peso molecular promedio de aproximadamente 680 D) en lugar de trietilenglicol monometil éter. Es éster del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico de Pluriol A 350 se obtiene en forma de un aceite de color naranja. RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 0,01 ppm.
- 20

Ejemplo comparativo 20

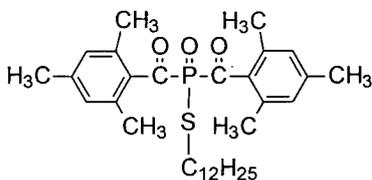
- 25 Preparación de hexil éster de bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico



- 30 El compuesto del ejemplo 20 se prepara como se describe en el ejemplo 18, excepto que se usa n-hexanol en lugar de trietilenglicol monometil éter. El hexil éster del ácido bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfínico se obtiene en forma de un sólido de color amarillo. RMN ³¹P (CDCl₃): δ = -0,51 ppm.

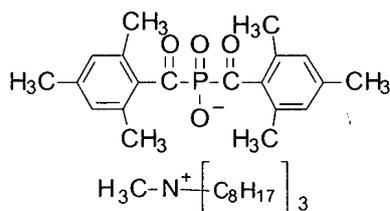
Ejemplo comparativo 21

- 35 Preparación de dodecil-tioéster del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico



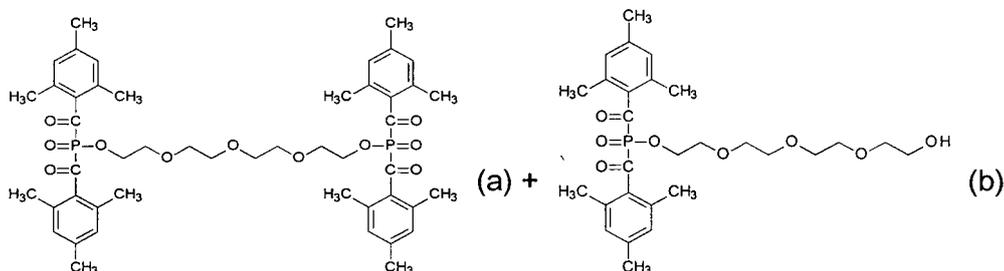
El cloruro del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico de color amarillo en bruto (5,45 mmol, 1 equiv.), preparado de acuerdo con el ejemplo 11, se disuelve en diclorometano (20 ml). Se añade gota a gota una solución de 1-dodecanotiol (1,305 ml, 5,45 mmol, 1 equiv.) y trietilamina (0,758 ml, 5,45 mmol, 1 equiv.) en diclorometano (10 ml) a una solución de cloruro del ácido fosfínico. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 12 h, seguido por evaporación del disolvente a presión reducida. El residuo de color naranja obtenido se disuelve en tolueno (15 ml), el precipitado de $N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$ se elimina por filtración y el disolvente se evapora al vacío para producir dodeciloéster del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico en forma de un aceite de color naranja. RMN ^{31}P (CH_2Cl_2): $\delta = 21,836$ ppm.

Ejemplo 22 Preparación de sal de trioctilmetil amonio del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico



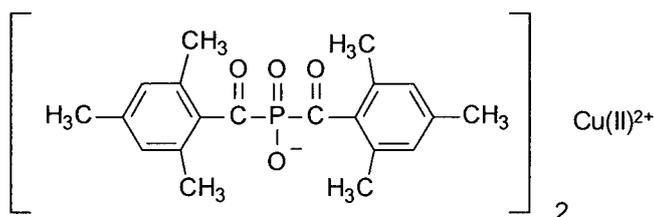
El compuesto del ejemplo 22 se prepara por una reacción de metátesis con sal de la sal sódica del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico (ejemplo 2) con cloruro de trioctilmetil amonio (Aliquat 336, Sigma-Aldrich). Se suspenden en diclorometano cantidades equimolares de sal de sodio y Aliquat 336 mientras se agita. Después de 12 horas a temperatura ambiente el cloruro sódico precipitado se elimina por filtración y el disolvente se evapora al vacío en diclorometano. La sal de trioctilmetil amonio del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico así obtenida tiene las propiedades típicas de un líquido iónico, siendo un semisólido altamente viscoso a temperatura ambiente, pero volviéndose un líquido poco viscoso a temperatura elevada. RMN ^{31}P ($CDCl_3$): $\delta = 2,73$ ppm.

Ejemplo 23: Preparación de diéster del ácido bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfínico de tetraetilenglicol (a)



El compuesto de este ejemplo se prepara como el del ejemplo 18, excepto porque se usan 0,5 equivalentes de tetraetilenglicol en lugar de 1 equivalente de trietilenglicol monometil éter. El diéster del ácido bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfínico de tetraetilenglicol se obtiene en forma de un aceite de color amarillo. De acuerdo con el análisis por RMN, el material contiene cantidades menores de 2-{2-[2-(2-hidroxi)etilo]etilo]etilo]etil éster del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico b. RMN ^{31}P ($CDCl_3$): $\delta = -0,37$ ppm (compuesto a), $-3,02$ (compuesto b).

Ejemplo 24: Preparación de bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfinato de cobre (II)



El compuesto del ejemplo 24 se prepara mezclando en un matraz de fondo redondo de 10 ml $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ (41 mg, 0,165 mmol, 1 equiv.) y sal sódica del ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico (ejemplo 2, 118 mg, 0,33 mmol) en 5 ml de agua. La suspensión se mantiene en un baño de ultrasonidos durante 1 hora antes de calentar la mezcla a $60^\circ C$ mientras se agita durante 2 horas. El sólido de color amarillo verdoso precipitado se elimina por filtración y se seca al vacío durante 6 horas para dar 120 mg (89 %) de bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfinato de cobre (II).

RMN ³¹P (D₂O): δ = 0,81 ppm.

Ejemplos de aplicación

5 Ejemplo A1 Curado de una formulación de barniz de acrilato de uretano de color blanco

10 Se disuelve un 1 % p/p del fotoiniciador del ejemplo 9 junto con un 3 % de Irgacure® 184 (= fenil-1-hidroxiclohexil cetona, BASF SE) a 60 °C en una formulación de acrilato de uretano alifático que consiste en Laromer LR 8987 al 80 % (acrilato de uretano, BASF), Byk 307 al 0,025 % (aditivo de superficie de silicona) y disperbyk al 0,2 % (agente dispersante). Cuando todo el fotoiniciador se disuelve, se incorpora dióxido de titanio al 20 % (CL2300) y se dispersa durante tres horas con perlas de vidrio en un aparato de agitación Skandex. Posteriormente la formulación de barniz de color blanco se aplica en forma de una película de 4 µm sobre una lámina de aluminio. La muestra se pasa bajo una lámpara de mercurio a media presión (80W/cm).

15 El curado completo se ensaya en un probador de curado REL inmediatamente después de la irradiación. En este, se coloca un cilindro de aluminio sobre el cual se estira un tejido sobre la muestra impresa y se rota una vez alrededor de su propio eje a una presión de 220 g/cm² en el transcurso de 10 segundos. Si de este modo se causa un daño visible a la muestra, la formulación no está suficientemente curada por completo. Se determina la velocidad máxima de transporte a la que todavía se pasa el ensayo REL.

20 La laca está completamente curada a una velocidad de correa de 70 m/min.

Ejemplo A2: Rendimiento del fotoiniciador en una formulación de poliéteracrilato fotocurable pigmentada de color blanco

25 Se preparan las siguientes formulaciones 2a - 2c pigmentadas de color blanco:
La formulación fotocurable de color blanco básica se prepara mezclando:

58,3 g	de un poliéteracrilato modificado por amina (PO94F proporcionado por BASF)
16,0 g	de un acrilato de poliéster (Laromer® PE9079, proporcionado por BASF SE)
0,2 g	de un protector deslizante (EFKA® 3030, proporcionado por BASF SE)
0,5 g	de un agente humectante (EFKA® 5220, proporcionado por BASF SE)
21,0 g	de dióxido de titanio

30 Para la formulación básica se añaden las siguientes cantidades de fotoiniciadores:

Formulación 2a:	1,0 g del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 17 y 3,0 g de Irgacure® 184 (proporcionado por BASF SE)
Formulación 2b:	1,0 g del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 19 y 3,0 g de Irgacure® 184 (proporcionado por BASF SE)
Formulación 2c:	1,0 g del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 23 y 3,0 g de Irgacure® 184 (proporcionado por BASF SE)

A2.1: reactividad

35 La formulación a ensayar se aplica con un recubridor de barra sobre una bobina de color blanco con un espesor de 24 µm. El curado de la formulación se consigue moviendo la muestra sobre una banda bajo una lámpara UV de Hg de alta presión (200W/cm) con una velocidad definida. Se determina la mayor velocidad a la que puede usarse para curar completamente la formulación (El curado completo se determina rascando con la uña). Los resultados se recogen en la tabla 1 siguiente.

A2.2: amarilleamiento

45 La formulación a ensayar se aplica sobre una bobina de color blanco con un espesor de 100 µm. El curado de la formulación se consigue moviendo la muestra sobre una banda bajo una lámpara de Hg de alta presión (200W/cm) a una velocidad de la banda de 5 m/min. Se determina el amarilleamiento de la formulación directamente después del curado, después de 1 h, después de 72 h y después de más irradiación con una lámpara TL03, mediante determinación colorimétrica del valor b* de acuerdo con el sistema Cielab system. Cuando mayor es el valor, mayor es el amarilleamiento del recubrimiento curado. Los resultados se recogen en la tabla 1 siguiente.

A2.3: dureza pendular

50 La formulación a ensayar se aplica sobre una bobina de color blanco con un espesor de 100 µm. El curado de la formulación se consigue moviendo la muestra sobre una banda bajo una lámpara de Hg de alta presión (200W/cm) a una velocidad de la banda de 5 m/min. La dureza pendular (PH) en segundos de acuerdo con König DIN 53157 se

determina directamente después del curado y 72 h después de almacenar en una sala de temperatura controlada a 22 °C. Cuanto mayor es el valor de la PH, más reactivo es el compuesto fotoiniciador ensayado. Los resultados se recogen en la tabla 1 siguiente.

5 A2.4: Espesor máximo de la película curable

Las formulaciones de vierten en una tapa de una copa de polietileno, de modo que el espesor en húmedo es de aproximadamente 2 mm y se cura con una lámpara de presión media de mercurio dopada con galio de 200 W, pasando las muestras sobre una banda bajo la lámpara con una velocidad de banda de 5 m/min. Después se elimina la capa curada de la tapa y cualquier material sin curar se elimina con acetona, se seca y se mide el espesor de la muestra.

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

15

Tabla 1

Ejemplo	Formulación 2a	Formulación 2b	Formulación 2c
A2.1: reactividad: velocidad de banda [m/min]	30	15	40
A4.2: amarilleamiento			
b* directamente después del curado	1,3	1,5	1,3
b* después de 1 h	1,3	1,5	1,3
b* después de 72 h	1,5	1,4	1,5
b* después de más irradiación	0,3	0,4	0,0
A4.3: dureza pendular [s]			
directamente después del curado	28	29	27
después de 72 h	48	39	48
A4.4: espesor máximo de la película curada [µm]	242	209	200

Ejemplo A3 Curado de una laca transparente con base de agua

20 Se disuelve el 1 % p/p del fotoiniciador del ejemplo 1 junto con un 1 % de Irgacure® 500 (= 1:1 mezcla de fenil-1-hidroxiclohexil cetona y benzofenona; BASF SE) en una formulación que consiste en Laromer al 80 % UA 9064 (acrilato de uretano, BASF), DSX al 4 % 1550 (5 % en agua, espesante de poliuretano, BASF), Lubaprint al 3,8 % (dispersión de cera, Bader), Efka 2526 (antiespumante, BASF), Byk 346 (tensoactivo, Byk) en 11,9 % de agua.

25 La formulación con base de agua se aplica en forma de una película húmeda de 100 µm sobre una capa de bobina de color blanco y se pasa bajo una lámpara de mercurio de presión media (1200W/cm) a una velocidad de banda de 10 m/min. Se obtiene una laca completamente curada.

Ejemplo A4: Rendimiento del fotoiniciador en una formulación de barniz transparente con base de agua

30

Se preparan las formulaciones 4a - 4c transparentes con base de agua siguientes:
La formulación de barniz transparente básica se prepara mezclando:

- 83,6 g de una dispersión de acrilato de uretano con base de agua (Laromer® UA 9064, proporcionado por BASF SE)
- 4,2 g de un modificador reológico (DSX 1550, 5% en agua, proporcionado por BASF SE)
- 0,2 g de un agente antiespumante (EFKA 25 26, proporcionado por BASF SE)
- 0,1 g de un agente humectante (BYK 347, proporcionado por BYK)

35 Preparación de las formulaciones 4a y 4b: Para la preparación de estas formulaciones, se añaden 11,9 g agua a 88,1 g de la formulación de barniz transparente básica. A 98 g de esta formulación básica diluida en agua se le añaden las cantidades siguientes de fotoiniciadores:

- 40 Formulación 4a: 1,0 g del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 18 y 1,0 g de Irgacure® 500 (proporcionado por BASF SE)
- Formulación 4b: 1,0 g del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 19 y 1,0 g de Irgacure® 500 (proporcionado por BASF SE)

45 Preparación de la formulación 4c: Debido a la baja solubilidad del fotoiniciador del ejemplo 1 en agua, el compuesto se transforma primero en su sal de amonio para la preparación de la formulación 4c del ejemplo A4. Por lo tanto, un g del fotoiniciador se dispersa en 11,9 g agua, seguido de la adición de dietanol amina para ajustar el pH a 9. 12,9 g de la solución acuosa transparente así obtenida, que contienen la sal de dietanolamonio del fotoiniciador 1, se

añaden después a la formulación, en lugar de los 11,9 g de agua y 1 g de fotoiniciador que se usan en las formulaciones 4a y 4c del ejemplo A4.

A 88,1 g de la formulación transparente básica se le añaden las cantidades de fotoiniciadores siguientes:

5	Formulación 4c:	12,9 g	de la solución de 1,0 g del fotoiniciador de acuerdo con el ejemplo 1 en 11,9 g de agua
		1,0 g	y de Irgacure® 500 (proporcionado por BASF SE)

Todas las formulaciones 4a - 4c contienen por lo tanto cantidades iguales de agua (11,7 g) y de los fotoiniciadores correspondientes (1 g).

10 A4.1: reactividad

La formulación a ensayar se aplica sobre una placa de vidrio con un espesor en húmedo de 100 µm. Las placas se secan después a 60 °C durante 5 min. El curado de la formulación se consigue moviendo la muestra sobre una banda bajo una lámpara de Hg (120W/cm) con una velocidad de banda de 30 m/min. La reactividad (curado de superficie y curado completo) se mide usando el ensayo de frotamiento doble de MEK un minuto después de la irradiación. Se frota una bola de algodón empapada en metil etil cetona (MEK) hasta que la superficie del recubrimiento comienza a verse afectada (normalmente se visualiza por la reducción del brillo). Esto corresponde al curado de superficie, es decir en número de roces dobles hasta que la superficie comienza a afectarse. Después se continúa el procedimiento de frotamiento hasta que todo el recubrimiento se destruye y se elimina del sustrato (se visualiza fácilmente mirando el sustrato en el área en donde se realizó el frotamiento). El número de frotamientos dobles requerido para eliminar el recubrimiento del sustrato corresponde con la evaluación del curado completo del recubrimiento. Cuanto mayor es el número de frotamientos dobles necesario para dañar la superficie o eliminar el recubrimiento, mejor es el curado de superficie o completo.

25 A4.2: Amarilleamiento

La formulación a ensayar se aplica sobre un recubrimiento de bobina blanca con un espesor en húmedo de 100 µm. Los paneles se secan después a 60 °C durante 5 min. El curado de la formulación se consigue moviendo la muestra sobre una banda bajo una lámpara de Hg (200W/cm) con una velocidad de banda de 5 m/min. Se determina el amarilleamiento de la formulación directamente después del curado, después de 1 h, después de 72 h y después de irradiación con una lámpara TL03 durante 16 horas, mediante determinación colorimétrica del valor b* de acuerdo con el sistema Cielab system. Cuando mayor es el valor, mayor es el amarilleamiento del recubrimiento curado.

Los resultados se recogen en la tabla 2 siguiente.

Tabla 2

Ejemplo	Formulación 4a	Formulación 4b	Formulación 4c
A4.1: reactividad; frotamientos dobles curado de superficie curado total	40 140	17 23	8 50
A4.2: amarilleamiento b* directamente después del curado	2,6	2,5	3,9
b* después de 1 h	0,7	0,6	2,1
b* después de 72 h	-0,3	-1,6	-0,3
b* después de irradiación de 16 h	-1,9	-2,3	-1,7

Ejemplo A5 Solubilidad en agua

40 Se añaden 50 mg del fotoiniciador del ejemplo 1 a 1 ml de agua destilada y la suspensión se agita a temperatura ambiente durante 60 minutos. El material no disuelto se elimina por filtración, se seca al vacío y se pesa. La solubilidad es de aproximadamente 5 mg/ml.

Ejemplo A6 Estabilidad en un entorno básico acuoso

45 Una solución del fotoiniciador del ejemplo 1 (x mg en y ml de agua, c = XY mol/l) se ajusta a pH 11 usando una solución tampón. Se mide un espectro UV de la solución recién preparada y la solución se almacena posteriormente en oscuridad a temperatura ambiente. Los espectros UV se miden a intervalos regulares y se comparan con el espectro de la solución recién preparada. Una disminución de la absorbancia de la longitud de onda larga es indicativa de una hidrólisis del compuesto catalizada por una base. Se encuentra que la solución es estable (menos del 3 % de descomposición) durante un periodo de 12 semanas.

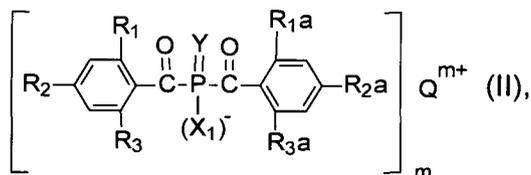
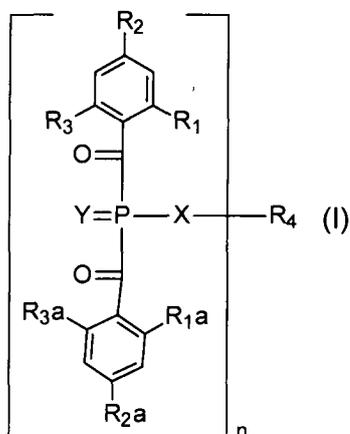
Ejemplo A7 Preparación de nanopartículas de cobre (0)

Estabilidad en un entorno acuoso básico

- 5 Se prepara una solución desgasificada de sulfato de cobre (II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 0,017 M) y una cantidad equimolar de ácido bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-fosfínico (ejemplo 1) en 15 ml de agua en un tubo de ensayo de vidrio cerrado herméticamente con un septo. Se añaden distintas cantidades de poli(vinilpirrolidona) (PVP) a esta solución (c(PVP) = 0,10, 0,20, 0,27 y 0,50 g) dando como resultado soluciones de color amarillo turbias (c(PVP) = 0,10 y 0,20 g) o
- 10 transparentes (c(PVP) = 0,27 y 0,50 g). Posteriormente las muestras se irradian con agitación vigorosa de dos horas. Todas las soluciones se convierten en suspensiones de color pardo rojizo tras la irradiación. Se añaden 10 ml de etanol a cada muestra y se consigue sedimentación del cobre suspendido por centrifugación (20.000 rpm, 15 min). El sobrenadante líquido se elimina y el residuo metálico de color pardo rojizo se lava dos veces con 5 ml de etanol.
- 15 Tanto la difracción en polvo de rayos x como el análisis por XPS (espectroscopía de fotoelectrón por rayos X) de todas las muestras obtenidas confirman que el material consiste en cobre elemental.

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de óxido de bisacilfosfina o sulfuro de bisacilfosfina de fórmulas (I) o (II)



en donde

R₁, R₂, R₃, R_{1a}, R_{2a} y R_{3a} independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o halógeno;

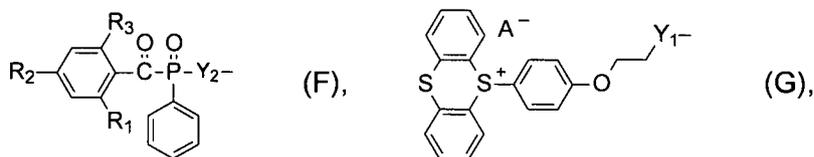
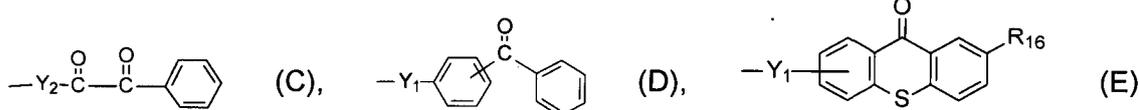
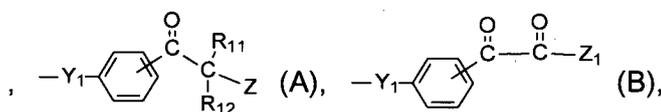
X es O, NR₅ o S; o, si R₄ es Cl, F o Br, X es un enlace directo;

Y es O o S;

n es 1 o 2;

R₄, si n es 1 y X es NR₅ o S es

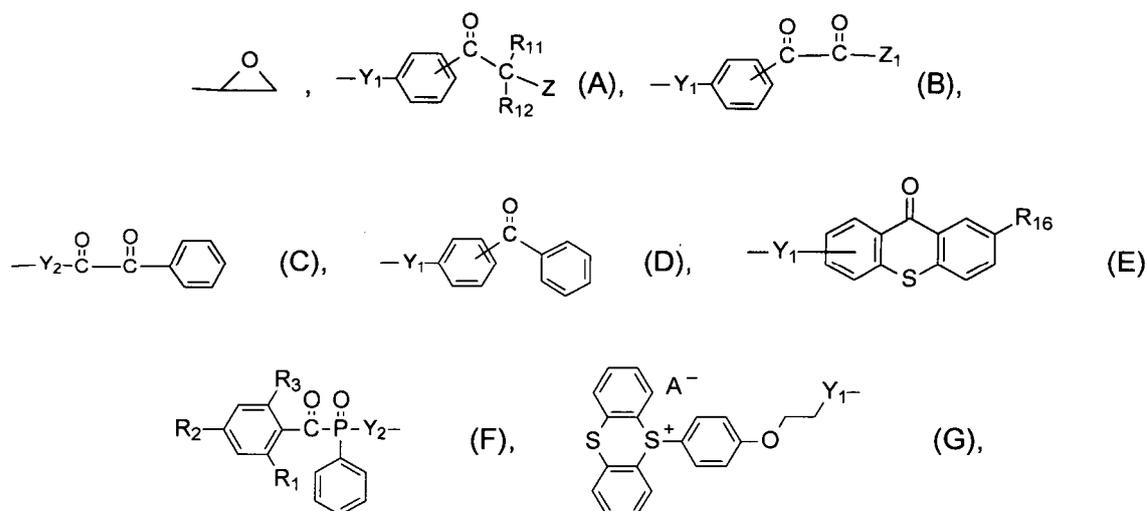
hidrógeno, (CO)R₆, (CO)OR₆, (CO)NR₅R₆, (SO₂)-R₆, [Si(R₇)(R₈)]_o-Si(R₇)(R₈)(R₉), [Si(R₇)(R₈)-O]_o-Si(R₇)(R₈)(R₉), alquilo C₁-C₂₈, sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en OH, haluro, [Si(R₇)(R₈)]_o-Si(R₇)(R₈)(R₉), [Si(R₇)(R₈)-O]_o-Si(R₇)(R₈)(R₉), N(R₅)₂,



propenoiloxi, 2-metilpropenoiloxi, cicloalquilo C₃-C₁₂ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o con OH, El cicloalquilo C₃-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, NR₅ o S y cuyo cicloalquilo C₃-C₁₂ interrumpido está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH,

y arilo C₆-C₁₄ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH;

alquilo C₂-C₂₈ que está interrumpido por uno o más O, NR₅, S, (CO), (CO)O o SO₂, en donde dicho alquilo C₂-C₂₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en OH, haluro, arilo C₆-C₁₄, [Si(R₇)(R₈)]_o-Si(R₇)(R₈)(R₉), [Si(R₇)(R₈)-O]_o-Si(R₇)(R₈)(R₉), N(R₅)₂,



- propenoiloxi, 2-metilpropenoiloxi, cicloalquilo C₃-C₁₂ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o con OH, El cicloalquilo C₃-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, NR₅ o S y cuyo cicloalquilo C₃-C₁₂ interrumpido está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o con OH,
- 5 y arilo C₆-C₁₄ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o con OH;
- o R₄, si n es 1 y X es NR₅ o S, es arilo C₆-C₁₀ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₂-C₂₀ que está interrumpido por uno o más O, alcoxi C₁-C₁₂ o por OH;
- 10 o R₄ si n es 1 y X es NR₅, junto con R₅ y el átomo N forma un anillo de 5 o 6 miembros saturado que está sin interrumpir o interrumpido por O o NR₅ y cuyo anillo sin interrumpir o interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o con OH;
- o R₄, si n es 1 y X es O, es hidrógeno o alquilo C₂-C₂₈ que está interrumpido por uno o más O que tienen la unidad estructural $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_y\text{-CH}_3$ con y = 1-9, con la condición de que y no sea 1,
- 15 o R₄ si n es 1 es Cl, F o Br, con la condición de que X sea un enlace directo;
- R₄, si n = 2 y X es NR₅ o S, es
- alquileo C₁-C₁₈ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alqueno C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo o con naftilo, alquileo C₂-C₁₈ interrumpido por uno o más O, NR₅, S, (CO), O(CO)O, (NH)(CO)O, O(CO)(NH), O(CO) o (CO)O cuyo alquileo C₂-C₁₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alqueno C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo, naftilo o con hidroxialquilo C₁-C₈,
- 20 alqueno C₂-C₁₈ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o con OH, alqueno C₂-C₁₈ que está interrumpido por uno o más O o NR₅ cuyo alqueno C₂-C₁₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o con OH,
- 25 cicloalqueno C₅-C₈ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alqueno C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo, naftilo o con hidroxialquilo C₁-C₈, cicloalqueno C₅-C₈ que está interrumpido por uno o más O o NR₅ cuyo cicloalqueno C₅-C₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o con OH,
- arileno C₆-C₁₀ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alqueno C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo, naftilo o por hidroxialquilo C₁-C₈;
- 30 o R₄, si n = 2 y X es NR₅ o S, es (CO)R₁₀(CO); (CO)O-R₁₀-O(CO); (CO)NR₅-R₁₀-NR₅(CO), [Si(R₇)(R₈)]_p; [Si(R₇)(R₈)-O]_p
- o R₄, si n = 2 y X es NR₅ o S, es alqueno C₁₀-C₅₀ que está interrumpido por uno o más grupos *seleccionados entre el grupo que consiste en* O, (CO), NR₅ y NR₁₇, cuyo alqueno C₁₀-C₅₀ interrumpido está sustituido con uno o más OH;
- 35 o R₄, si n es 2 y X es O, es alqueno C₂-C₁₈ interrumpido por uno o más O que tienen la unidad estructural $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_y\text{-}$, $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_y\text{-CH}_2\text{-}$, en donde y = 1-9 o $-\text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$; A es PF₆, SbF₆, AsF₆ o B(C₆F₅)₄;
- R₅ es hidrógeno, (CO)R₆, fenilo, alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₂-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, en donde dichos alquilo C₁-C₁₂ o alquilo C₂-C₁₂ interrumpido están sin sustituir o sustituidos con uno o más cicloalquilo C₃-C₇, OH o con NCO,
- 40 cicloalquilo C₃-C₁₂ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, OH o por NCO;
- R₆ es alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₂-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, en donde dichos alquilo C₁-C₁₂ o alquilo C₂-C₁₂ interrumpido están sin sustituir o sustituidos con uno o más cicloalquilo C₃-C₇, OH, NCO o por fenilo que está sustituido con NCO;
- o R₆ es cicloalquilo C₃-C₁₂, alqueno C₂-C₁₀ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, OH o alcoxi C₁-C₄;
- 45 o R₆ es arilo C₆-C₁₄ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, NCO o con alquilo C₁-C₁₂ sustituido con NCO;
- o R₅ y R₆ junto con el átomo de N forman un anillo saturado de 5 o 6 miembros que está sin interrumpir o

interrumpido por O o NR₅ y cuyo anillo sin interrumpir o interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o con OH;

R₇, R₈ y R₉ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄, arilo C₆-C₁₄ o alcoxi C₁-C₄; R₁₀ es alquileno C₂-C₁₈, alquileno C₂-C₁₈ que esta interrumpido por uno o más O, NR₅ o S, en donde dichos alquileno C₂-C₁₈ o alquileno C₂-C₁₈ interrumpido están sin sustituir o sustituidos con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o con OH;

X₁ es O o S;

m es 1, 2 o 3;

o es 0-10;

p es 1-10;

Q es un catión inorgánico u orgánico;

Y₁ es un enlace, O, S, NR₅, O(CO)-* u O(CO)-CH₂-O-*, donde el asterisco denota el enlace al anillo fenilo del grupo (A), (B), (D) o (E);

Y₂ es un enlace, O, S o NR₅;

R₁₁ y R₁₂ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₁₀, alqueno C₂-C₁₀ o fenil-C₁-C₄-alquilo que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄ o R₁₁ y R₁₂ junto con el átomo de C al cual están unidos son ciclohexilo o ciclopentilo;

Z es OH o NR₁₃R₁₄;

Z₁ es alcoxi C₁-C₁₂ o alcoxi C₂-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, donde dichos alcoxi C₁-C₁₂ o alcoxi C₂-C₁₂ interrumpido están sin sustituir o sustituidos con OH; R₁₃ y R₁₄ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₁-C₁₂ que está sustituido con uno o más OH o halógeno; o R₁₃ y R₁₄ junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 5 o 6 miembros insaturado o saturado, anillo que está sin interrumpir o interrumpidos por O o NR₁₅;

R₁₅ es alquilo C₁-C₄;

R₁₆ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄; y

R₁₇ es (CO)-O-CH₂CH₂-O(CO)-CH=CH₂.

2. Compuestos de óxido de bisacilfosfina o sulfuro de bisacilfosfina de fórmulas (I) o (II) de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R₁, R₂, R₃, R_{1a}, R_{2a} y R_{3a} independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄;

X es O, NR₅ o S; o, si R₄ es Cl, X es un enlace directo;

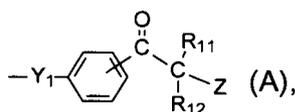
Y es O o S;

n es 1 o 2;

R₄, si n es 1 y X es NR₅ o S, es

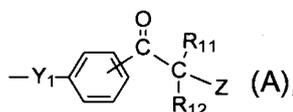
hidrógeno, (CO)NR₅R₆, [Si(R₇)(R₈)-O]_o-Si(R₇)(R₈)(R₉), alquilo C₁-C₂₈, sustituido con uno o más sustituyentes *seleccionados entre el grupo que consiste en*

OH,



y cicloalquilo C₃-C₁₂;

alquilo C₂-C₂₈ que está interrumpido por uno o más O; en donde dicho alquilo C₂-C₂₈ interrumpido está sustituido o sin sustituir con uno o más sustituyentes *seleccionados entre el grupo que consiste en* OH,



y cicloalquilo C₃-C₁₂;

o R₄, si n es 1 y X es NR₅ o S, es arilo C₆-C₁₀;

o R₄, si n es 1 es Cl, con la condición de que X sea un enlace directo;

o R₄, si n es 1 y X es O, es hidrógeno o alquilo C₂-C₂₈ que está interrumpido por uno o más O que tienen la unidad estructural -[CH₂CH₂O]_y-CH₃ con y = 1-9, con la condición de que y no es 1;

R₄, si n = 2 y X es NR₅ o S, es [Si(R₇)(R₈)-O]_p o alquileno C₂-C₁₈ interrumpido por uno o más O;

o R₄, si n es 2 y X es O, es alquileno C₂-C₁₈ interrumpido por uno o más O que tienen la unidad estructural -[CH₂CH₂O]_y-, -[CH₂CH₂O]_y-CH₂-, donde y = 1-9 o -(CH₂CH₂O)₇CH₂CH₂-

R₅ es hidrógeno;

R₆ es cicloalquilo C₃-C₁₂;

R₇, R₈ y R₉ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄;

X₁ es O o S;

m es 1;

o es 0;

p es 1;

Q como un catión inorgánico u orgánico es un metal alcalino, tetra(alquil C₁-C₈)amonio, tris(alquil C₁-C₄)amonio, ciclohexilamonio o 1H-diazol;

5 Y₁ es un enlace, O, S o NR₅;

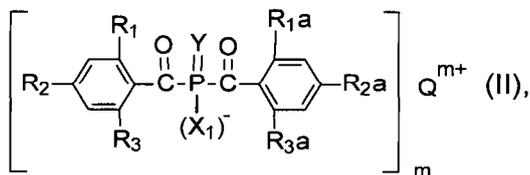
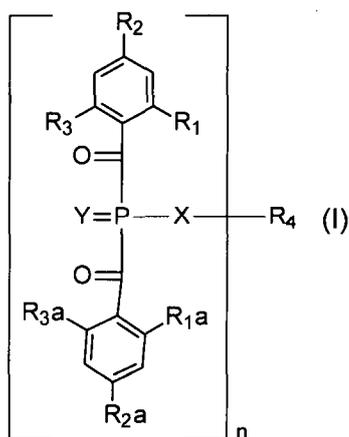
R₁₁ y R₁₂ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₁₀ o fenil-alquilo C₁-C₄-;

Z es OH o NR₁₃R₁₄;

R₁₃ y R₁₄ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₁₂; o R₁₃ y R₁₄ junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo saturado de 6 miembros, anillo que está interrumpido por O.

10

3. Proceso para la preparación de compuestos de ácido bisacilfosfínico y compuestos de ácido bisaciltofosfínico de fórmula (I) o (II),



en donde

15

X, X₁ e Y son idénticos y son O o S;

R₄ es hidrógeno;

R₁, R₂, R₃, R_{1a}, R_{2a} y R_{3a} independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o halógeno;

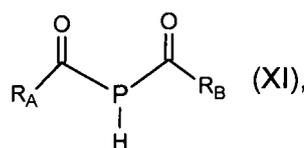
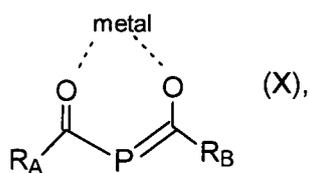
n es 1 o 2;

20

m es 1 o 2;

Q es un catión inorgánico u orgánico

a1) haciendo reaccionar un complejo metalizado de fosfina de la fórmula (X) o una fosfina de la fórmula (XI)

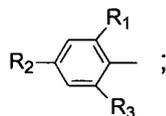


25

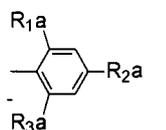
en donde

RA es un grupo

30



RB es un grupo



35

y

R₁, R₂, R₃, R_{1a}, R_{2a} y R_{3a} son como se han definido anteriormente;

con un agente de oxidación,

para obtener un compuesto de fórmula (I), en donde R₄ es hidrógeno y X e Y son O;

5

o

a2) haciendo reaccionar un complejo metalizado de fosfina de la fórmula (X) o una fosfina de la fórmula (XI) tal como se han definido anteriormente,

con un agente de sulfuración

para obtener compuestos de fórmula (I), en donde R₄ es hidrógeno y X e Y son S;

10

o

a3) haciendo reaccionar un complejo metalizado de fosfina de la fórmula (X) o una fosfina de la fórmula (XI) tal como se han definido anteriormente,

con un agente de oxidación, en presencia de una base,

para obtener compuestos de fórmula (II), en donde X₁ e Y son O;

15

o

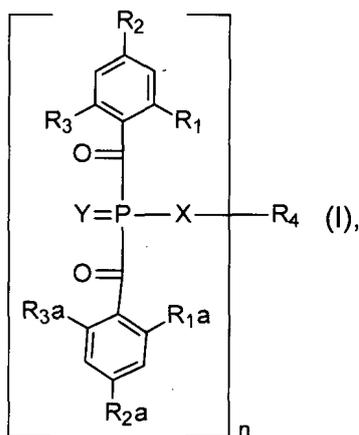
a4) haciendo reaccionar un complejo metalizado de fosfina de la fórmula (X) o una fosfina de la fórmula (XI) tal como se han definido anteriormente,

con un agente de sulfuración en presencia de una base

para obtener compuestos de fórmula (II), en donde X₁ e Y son S.

20

4. Proceso para la preparación de compuestos de ácido bisacilfosfínico y compuestos de ácido bisaciltiofosfínico de fórmula (I)



25

en donde

Y es O o S;

X es un enlace directo;

30

R₄ es halógeno; y

R₁, R₂, R₃, R_{1a}, R_{2a}, R_{3a} y n son como se define en la reivindicación 3;

haciendo reaccionar un compuesto

de fórmula (I), en donde R₄ es hidrógeno y X e Y son O,

35

o

de fórmula (I), en donde R₄ es hidrógeno y X e Y son S,

o

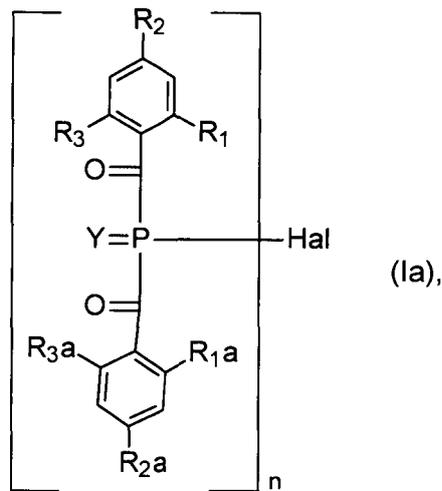
de fórmula (II), en donde X₁ e Y son O,

40

o

de fórmula (II), en donde X₁ e Y son S,

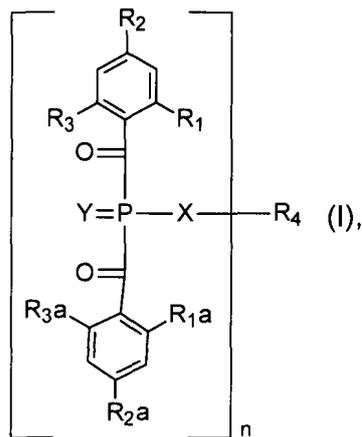
con un agente de halogenante para obtener un compuesto



en donde n, R₁, R₂, R₃, R_{1a}, R_{2a}, R_{3a} e Y son como se definen en la reivindicación 3 y Hal es Cl, Br o I, preferentemente Cl.

5

5. Proceso para la preparación de compuestos de la fórmula (I)



10 en donde

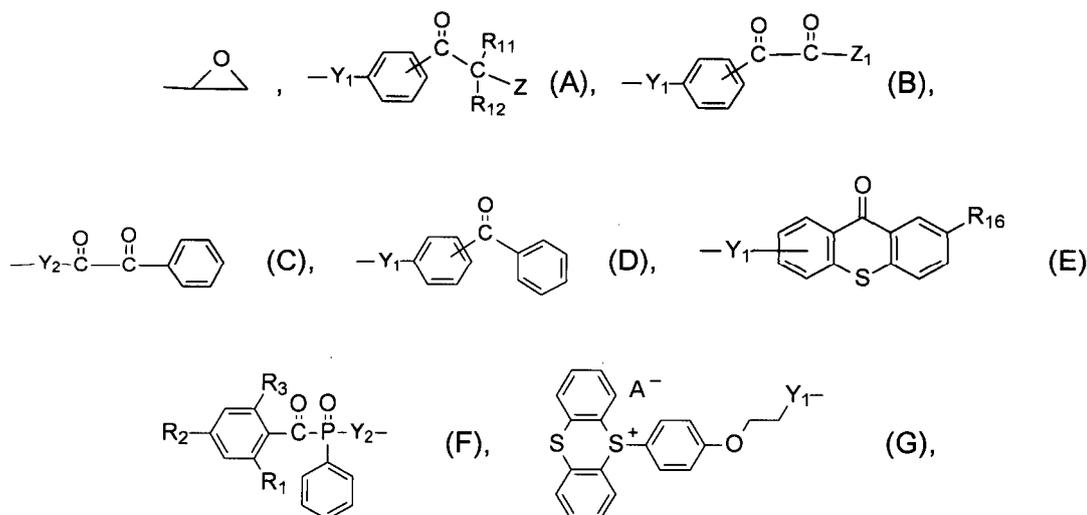
R₁, R₂, R₃, R_{1a}, R_{2a}, R_{3a}, Q e Y son como se define en la reivindicación 3;

X es O o S;

X₁ es O o S;

15 R₄, si n es 1, es (CO)R₆, (CO)OR₆, (CO)NR₅R₆, (SO₂)-R₆, [Si(R₇)(R₈)]₀-Si(R₇)(R₈)(R₉), [Si(R₇)(R₈)-O]₀-Si(R₇)(R₈)(R₉), alquilo C₁-C₂₈, alquilo C₂-C₂₈ que está interrumpido por uno o más O, NR₅, S, (CO), (CO)O o SO₂; en donde dichos alquilo C₁-C₂₈ o alquilo C₂-C₂₈ interrumpido están sin sustituir o sustituidos con uno o más sustituyentes *seleccionados entre el grupo que consiste en*

20 OH, haluro, arilo C₆-C₁₄, [Si(R₇)(R₈)]₀-Si(R₇)(R₈)(R₉), [Si(R₇)(R₈)-O]₀-Si(R₇)(R₈)(R₉), N(R₅)₂,



- propenoiloxi, 2-metilpropenoiloxi, cicloalquilo C₃-C₁₂ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o con OH, El cicloalquilo C₃-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, NR₅ o S y cuyo cicloalquilo C₃-C₁₂ interrumpido está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o con OH,
- 5 y arilo C₆-C₁₄ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o con OH;
 o R₄, si n es 1, es arilo C₆-C₁₀ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₂-C₂₀ que está interrumpido por uno o más O, alcoxi C₁-C₁₂ o por OH;
 o R₄ si n es 1 y X es NR₅, junto con R₅ y el átomo N forma un anillo de 5 o 6 miembros saturado que está sin interrumpir o interrumpido por O o NR₅ y cuyo anillo sin interrumpir o interrumpido por uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o por OH;
- 10 o R₄ si n es 1 es Cl, F o Br, con la condición de que X sea un enlace directo;
 R₄, si n = 2, es
 alquilenilo C₁-C₁₈ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alquilenilo C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo o por naftilo, alquilenilo C₂-C₁₈ interrumpido por uno o más O, NR₅, S, (CO), O(CO)O, (NH)(CO)O, O(CO)(NH), O(CO) o (CO)O cuyo alquilenilo C₂-C₁₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alquilenilo C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo, naftilo o por hidroxialquilo C₁-C₈,
- 15 alquilenilo C₂-C₁₈ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o con OH, alquilenilo C₂-C₁₈ que está interrumpido por uno o más O o NR₅ cuyo alquilenilo C₂-C₁₈ está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o con OH,
 cicloalquilenilo C₅-C₈ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alquilenilo C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo, naftilo o con hidroxialquilo C₁-C₈, cicloalquilenilo C₅-C₈ que está interrumpido por uno o más O o NR₅ cuyo cicloalquilenilo C₅-C₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o con OH,
- 20 arilenilo C₆-C₁₀ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, OH, halógeno, alquilenilo C₂-C₈, COOR₆, acilo C₁-C₂₀, fenilo, naftilo o por hidroxialquilo C₁-C₈;
 o R₄, si n = 2, es (CO)R₁₀(CO); (CO)O-R₁₀-O(CO); (CO)NR₅-R₁₀-NR₅(CO), [Si(R₇)(R₈)]_p; [Si(R₇)(R₈-O)]_p;
- 25 o R₄, si n = 2, es alquilenilo C₁₀-C₅₀ que está interrumpido por uno o más grupos *seleccionados entre el grupo que consiste en* O, (CO), NR₅ y NR₁₇, cuyo alquilenilo C₁₀-C₅₀ interrumpido está sustituido con uno o más OH;
 A es PF₆, SbF₆, AsF₆ o B(C₆F₅)₄;
- 30 R₅ es hidrógeno, (CO)R₆, fenilo, alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₂-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, en donde dicho alquilo C₁-C₁₂ o alquilo C₂-C₁₂ interrumpido están sin sustituir o sustituidos con uno o más cicloalquilo C₃-C₇, OH o con NCO,
 cicloalquilo C₃-C₁₂ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, OH o con NCO;
- 35 R₆ es alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₂-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, en donde dichos alquilo C₁-C₁₂ o alquilo C₂-C₁₂ interrumpido están sin sustituir o sustituidos con uno o más cicloalquilo C₃-C₇, OH, NCO o con fenilo que está sustituido con NCO;
 o R₆ es cicloalquilo C₃-C₁₂, alquilenilo C₂-C₁₀ que está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, OH o alcoxi C₁-C₄;
- 40 o R₆ es arilo C₆-C₁₄ que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, NCO o con alquilo C₁-C₁₂ sustituido con NCO;
 o R₅ y R₆ junto con el átomo de N forman un anillo saturado de 5 o 6 miembros que está sin interrumpir o interrumpido por O o NR₅ y cuyo anillo sin interrumpir o interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o con OH;
- 45 R₇, R₈ y R₉ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄, arilo C₆-C₁₄ o alcoxi C₁-C₄;
 R₁₀ es alquilenilo C₂-C₁₈, alquilenilo C₂-C₁₈ que está interrumpido por uno o más O, NR₅ o S, en donde dicho alquilenilo C₂-C₁₈ o alquilenilo C₂-C₁₈ interrumpido está sin sustituir o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₄, alcoxi

- C₁-C₄ o con OH;
 o es 0-10;
 p es 1-10;
- 5 Y₁ es un enlace, O, S, NR₅, O(CO)-* u O(CO)-CH₂-O-*, donde el asterisco denota el enlace al anillo fenilo del grupo (A), (B), (D) o (E);
 Y₂ es un enlace, O, S o NR₅;
 R₁₁ y R₁₂ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₁₀, alqueno C₂-C₁₀ o fenil-C₁-C₄-alquilo que está sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄ o R₁₁ y R₁₂ junto con el átomo de C al cual están unidos son ciclohexilo o ciclopentilo;
- 10 Z es OH o NR₁₃R₁₄;
 Z₁ es alcoxi C₁-C₁₂ o alcoxi C₂-C₁₂ que está interrumpido por uno o más O, en donde dichos alcoxi C₁-C₁₂ o alcoxi C₂-C₁₂ interrumpido están sin sustituir o sustituidos con OH;<
 R₁₃ y R₁₄ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₁-C₁₂ que está sustituido con uno o más OH o halógeno; o R₁₃ y R₁₄ junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 5 o 6 miembros insaturado o saturado, cuyo anillo está sin interrumpir o interrumpidos por O o NR₁₅;
- 15 R₁₅ es alquilo C₁-C₄;
 R₁₆ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄;
 R₁₇ es (CO)-O-CH₂CH₂-O(CO)-CH=CH₂;
 haciendo reaccionar un compuesto
- 20 de fórmula (I), en donde R₄ es hidrógeno y X e Y son O,
 o
 de fórmula (I), en donde R₄ es hidrógeno y X e Y son S,
- 25 con un reactivo electrófilo adecuado.
6. Proceso para la preparación de compuestos de las fórmulas (I) o (II), como se define en la reivindicación 3, en donde
- 30 R₁, R₂, R₃, R_{1a}, R_{2a}, R_{3a}, Q e Y son como se define en la reivindicación 3;
 X es O o S o NR₅;
 R₄ tiene una de las definiciones como se han dado en la reivindicación 5;
- haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (Ia) como se ha definido en la reivindicación 4 con un reactivo nucleófilo adecuado.
- 35 7. Proceso para la preparación de compuestos de la fórmula (II), como se define en las reivindicaciones 1, 2, 3 o 6, que comprende la etapa de una reacción de intercambio iónico.
- 40 8. Una composición polimerizable que comprende
- (a) al menos un compuesto fotopolimerizable etilénicamente insaturado y
 (b) como fotoiniciador, al menos un compuesto de las fórmulas (I) o (II) como se define en la reivindicación 1.
- 45 9. Un compuesto fotopolimerizable de acuerdo con la reivindicación 8, adicionalmente al fotoiniciador (b) que comprende al menos un fotoiniciador adicional (c) y/u otros aditivos (d).
10. Una composición fotopolimerizable de acuerdo con la reivindicación 9 como aditivo adicional (d) que comprende
- 50 - un pigmento o una mezcla de pigmentos o una mezcla de uno o más pigmentos con uno o más tintes o
 - un dispersante o una mezcla de dispersantes.
11. Una composición fotopolimerizable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-10, que comprende del 0,05 al 25 % en peso del fotoiniciador (b) o los fotoiniciadores (b) y (c), basándose en la composición.
- 55 12. Una composición fotopolimerizable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-10 como aditivo adicional (d) que comprende un fotosensibilizador.
13. Un proceso para la fotopolimerización de compuestos que contienen dobles enlaces etilénicamente insaturados, que comprende irradiar una composición fotopolimerizable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-11 con radiación electromagnética en el intervalo de 150 a 600 nm o con un haz de electrones o con rayos X.
- 60 14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 13 para producir pinturas y barnices pigmentados y no pigmentados, recubrimientos en polvo, tintas de impresión, planchas de impresión, adhesivos, composiciones dentales, recubrimientos de gel, fotorresistentes para electrónica, resistencias para el grabado, películas tanto líquidas como secas, máscaras de soldadura, resistencias para fabricar filtros de color para varias aplicaciones de
- 65

5 pantalla, para encapsular componentes eléctricos y electrónicos, para producir materiales de grabación magnética, piezas micromecánicas, guías de onda, interruptores ópticos, máscaras de revestimiento, sistemas de prueba de color, revestimientos de cable de fibra de vidrio, plantillas de serigrafía, objetos tridimensionales mediante estereolitografía, materiales de grabación de imágenes, circuitos microelectrónicos, materiales decolorantes, formulaciones que contienen microcápsulas y para formar capas dieléctricas en una capa de acumulación secuencial de una placa de circuito impreso.

10 15. Sustrato revestido que está revestido en al menos una superficie con una composición de acuerdo con la reivindicación 8.

10 16. Uso de una composición de acuerdo con la reivindicación 8 para producir pinturas y barnices pigmentados y no pigmentados, recubrimientos en polvo, tintas de impresión, planchas de impresión, adhesivos, composiciones dentales, recubrimientos de gel, fotorresistentes para electrónica, resistencias para el grabado, películas tanto líquidas como secas, máscaras de soldadura, resistencias para fabricar filtros de color para varias aplicaciones de pantalla, para encapsular componentes eléctricos y electrónicos, para producir materiales de grabación magnética, piezas micromecánicas, guías de onda, interruptores ópticos, máscaras de revestimiento, sistemas de prueba de color, revestimientos de cable de fibra de vidrio, plantillas de serigrafía, objetos tridimensionales mediante estereolitografía, materiales de grabación de imágenes, circuitos microelectrónicos, materiales decolorantes, formulaciones que contienen microcápsulas y para formar capas dieléctricas en una capa de acumulación secuencial de una placa de circuito impreso.

20 17. Uso de un compuesto de las fórmulas (I) o (II) como se define en la reivindicación 1 como fotoiniciadores para la polimerización de compuestos que contienen dobles enlaces etilénicamente insaturados.