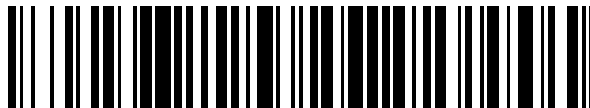


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 798 135**

51 Int. Cl.:

C07D 311/82 (2006.01)

C07D 327/08 (2006.01)

C07D 339/08 (2006.01)

C07D 307/91 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.08.2015 PCT/IB2015/056178**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2016 WO16034963**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2015 E 15838639 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 3189083**

54 Título: **Fotoiniciadores policíclicos**

30 Prioridad:

04.09.2014 EP 14183473

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

09.12.2020

73 Titular/es:

IGM GROUP B.V. (100.0%)

Gompenstraat 49

5145 RM Waalwijk, NL

72 Inventor/es:

NESVADBA, PETER;

BUGNON FOLGER, LUCIENNE y

CARROY, ANTOINE

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 798 135 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Fotoiniciadores policíclicos

5 El objeto de la presente invención son composiciones fotopolimerizables que comprenden fotoiniciadores policíclicos para la polimerización (curado) de composiciones polimerizables por radicales activadas por radiación electromagnética. La presente especificación también describe compuestos fotoiniciadores policíclicos.

El curado por radiación de una gran variedad de composiciones polimerizables por radicales es una técnica bien conocida y los compuestos de α -hidroxicetona y α -aminocetona son fotoiniciadores bien conocidos para el curado por radiación.

Tales compuestos se describen, por ejemplo, en los documentos US5077402, US4559371, US4582862, US7084183.

10 En US3957989, US3937835 y en Toxicology and Applied Pharmacology 40, 1977, páginas 137-145, se describen varios compuestos policíclicos sustituidos con amino para aplicaciones farmacéuticas.

E. Ortega, et al. describe en FEMS IMMUNOLOGY & MEDICAL MICROBIOLOGY, vol 28, No. 4, 2000, 283-289, la resistencia mejorada a la candidiasis sistémica experimental en ratones tratados con tilorona.

15 S. Levine et al. describe en TOXICOLOGY AND APPLIED PHARMACOLOGY; vol. 40, No. 1, 1997, 137-145, agotamiento de linfocitos T inducido en ratas por análogos de clorhidrato de tilorona.

El documento US 3,957,989 se refiere a cetonas bis-básicas de xanteno y xanten-9-ona de las que se dice que tienen actividad antiviral cuando se administran por vía oral y parenteral.

El documento US 3,937,835 describe derivados heterocíclicos que contienen azufre que son muy útiles farmacéuticamente.

20 El documento US 7,084,183 se refiere a alfa-hidroxicetonas especiales o mezclas de tales compuestos para su uso como fotoiniciadores. La WO 2005/105772 describe derivados especiales de dibenzofurano, derivados de dibenzotiofeno y derivados de fluoreno para su uso como constituyentes en medios cristalinos líquidos, y elementos de visualización electroópticos que contienen tales medios líquidos cristalinos.

25 Las preocupaciones crecientes sobre los aspectos de salud y medioambientales de los productos químicos requieren la sustitución de los fotoiniciadores volátiles por otros nuevos que tengan una menor volatilidad y una mayor actividad.

Típicamente, el grupo funcional α -hidroxicetona o α -aminocetona en estos fotoiniciadores establecidos está unido a un anillo aromático monocíclico, más a menudo anillo de benceno HLZ:KR

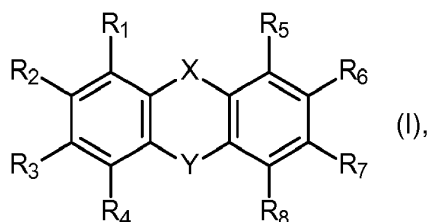
los cuales pueden tener algunos sustituyentes de adición para ajustar las propiedades auxiliares de estos fotoiniciadores (por ejemplo, volatilidad, posición de los máximos de absorción).

30 Ahora se ha descubierto que las α -hidroxicetonas y α -aminocetonas policíclicas representan fotoiniciadores altamente eficientes con baja volatilidad y excelentes propiedades de curado.

Sorprendentemente, los fotoiniciadores en los que uno o varios grupos funcionales de α -hidroxicetona o α -aminocetona están unidos a un sistema policíclico aromático o heteroaromático son muy eficientes. Por lo tanto, el objeto de la presente invención son composiciones fotopolimerizables que comprenden

35 (A) al menos un compuesto fotopolimerizable etilénicamente insaturado y

(B) al menos un compuesto fotoiniciador de fórmula (I)

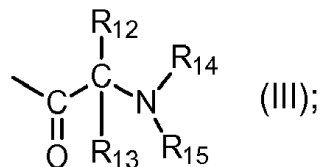
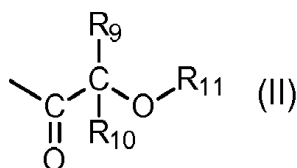


en donde

X es O, S, un enlace directo o CR₁₆R₁₇;

40 Y es O o S;

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ independientemente entre sí son hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₇, fenilo, alcoxi C₁-C₄, cicloalcoxi C₅-C₇, fenoxi, alquiltio C₁-C₄, cicloalquiltio C₅-C₇, feniltio, di(alquil C₁-C₄)amino, di(cicloalquilo C₅-C₇)amino, N-morfolinilo, N-piperidinilo o un grupo de fórmula (II) o (III)



5 con la condición de que

ya sea

(i) uno de R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ u R₈ es un grupo de fórmula (II) o (III);

o

(ii) uno de R₁, R₂, R₃ o R₄ es un grupo de fórmula (II) o (III) y uno de R₅, R₆, R₇ u R₈ es un grupo de fórmula (II) o (III);

10 R₉ y R₁₀ independientemente uno del otro son alquilo C₁-C₄ o junto con el átomo C al que están unidos forman un anillo carbocíclico de 5 miembros, 6 miembros o 7 miembros;

R₁₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₇, 2-tetrahidropiranilo o Si(alquilo C₁-C₄)₃;

15 R₁₂ y R₁₃ independientemente uno del otro son alquilo C₁-C₄, alqueno C₂-C₁₂, fenilo-alquilo C₁-C₄, fenilo-alquilo C₁-C₄ que está sustituido con alquilo C₁-C₄, o R₁₂ y R₁₃ junto con el átomo C al que están unidos forman un anillo carbocíclico de 5 miembros, 6 miembros o 7 miembros;

R₁₄ y R₁₅ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₇, o junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 5 miembros, 6 miembros o 7 miembros, que puede contener heteroátomos adicionales O, S o N;

20 R₁₆ y R₁₇ independientemente entre sí son hidrógeno, alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₅-C₇, fenilo-alquilo C₁-C₄, fenilo o, junto con el átomo C al que están unidos, forman un anillo de 5 miembros, 6 miembros o 7 miembros;

con la condición de que

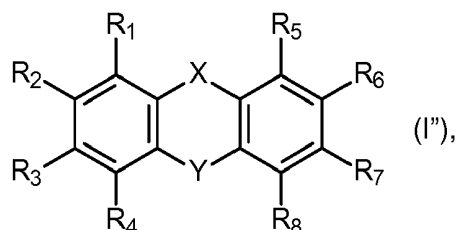
(1) los compuestos en los que R₂ es un grupo de fórmula (III) y R₁₄ y R₁₅ junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 6 miembros, que contiene un heteroátomo adicional O, X es un enlace directo e Y es O; y

25 (2) los compuestos en los que R₂ es un grupo de fórmula (III) y R₁₄ y R₁₅ junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 6 miembros, que contiene un heteroátomo adicional O y X e Y son S; y

(3) los compuestos en los que R₇ es un grupo de fórmula (III) y R₁₄ y R₁₅ junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 6 miembros, que contiene un heteroátomo adicional O y X e Y son S;

están excluidos.

Un objeto adicional de la invención son nuevos compuestos fotoiniciadores de fórmula (I'')



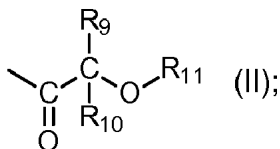
30

en donde

X es O, S, un enlace directo o CR₁₆R₁₇;

Y es O o S;

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈, independientemente uno del otro, son hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₇, fenilo, alcoxi C₁-C₄, cicloalcoxi C₅-C₇, fenoxi, alquiltio C₁-C₄, cicloalquiltio C₅-C₇, feniltio, di(alquil C₁-C₄)amino, di(cicloalquil C₅-C₇)amino, N-morfolinilo, N-piperidinilo o un grupo de fórmula (II)



5 con la condición de que

(i) uno de R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ u R₈ es un grupo de fórmula (II):

o

(ii) uno de R₁, R₂, R₃ o R₄ es un grupo de fórmula (II) y uno de R₅, R₆, R₇ u R₈ es un grupo de fórmula (II);

10 R₉ y R₁₀ independientemente uno del otro son alquilo C₁-C₄ o junto con el átomo C al que están unidos forman un anillo carbocíclico de 5 miembros, 6 miembros o 7 miembros;

R₁₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₇, 2-tetrahidropiranilo o Si(alquilo C₁-C₄)₃.

Las siguientes explicaciones y preferencias se aplican tanto a los compuestos de la fórmula (I) como a los de la fórmula (I').

15 El alquilo C₁-C₈ es lineal o ramificado y es, por ejemplo, alquilo C₁-C₆ o C₁-C₄. Ejemplos son metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, tert-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, 2,4,4-trimetilpentilo, 2-etilhexilo o n-octilo.

El alquilo C₁-C₄ tiene los mismos significados que los dados anteriormente hasta el número correspondiente de átomos de C.

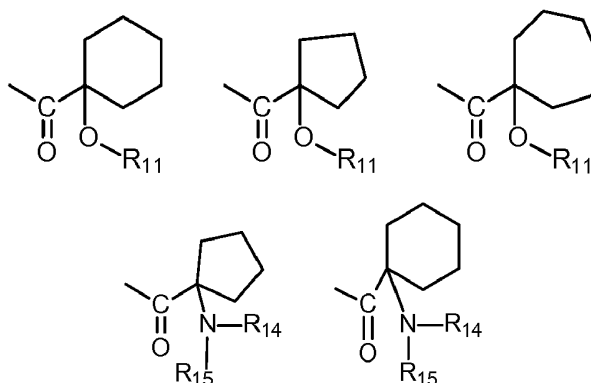
20 El cicloalquilo C₅-C₇ es, por ejemplo, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo, especialmente ciclopentilo y ciclohexilo, preferiblemente ciclohexilo.

El alcoxi C₁-C₄ es lineal o ramificado y es, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butiloxi, sec-butiloxi, isobutiloxi o tert-butiloxi, especialmente metoxi. Cicloalcoxi C₅-C₇ es cicloalquil C₅-C₇-O-, en donde el cicloalquilo C₅-C₇ se define como se ha dado anteriormente.

25 Los radicales alqueno C₂-C₁₂ son mono o poliinsaturados, lineales o ramificados y son, por ejemplo, alqueno C₂-C₈, C₂-C₆ o C₂-C₄. Ejemplos son alilo, metalilo, vinilo, 1,1-dimetilalilo, 1-butenilo, 3-butenilo, 2-butenilo, 1,3-pentadienilo, 5-hexenilo o 7-octenilo, especialmente alilo o vinilo.

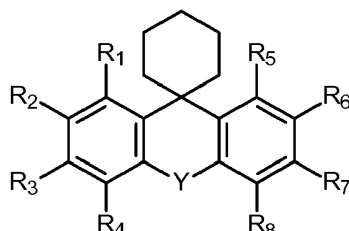
30 Alquiltio C₁-C₄ es lineal o ramificado y es para metiltio, etiltio, propiltio, isoproiltio, n-butiltio, sec-butiltio, iso-butiltio o tert-butiltio, preferiblemente metiltio. El alquilo C₁-C₄ y el cicloalquilo C₅-C₇ en los términos di(alquilo C₁-C₄)amino, Si(alquilo C₁-C₄)₃ cicloalquiltio C₅-C₇ y di(cicloalquilo C₅-C₇)amino tienen los significados que se dan anteriormente. Halógeno es flúor, cloro, bromo y yodo, especialmente flúor, cloro y bromo, preferiblemente flúor y cloro.

Si R₉ y R₁₀ o R₁₂ y R₁₃ junto con el átomo de C al que están unidos forman un anillo carbocíclico de 5 miembros, 6 miembros o 7 miembros, preferiblemente un anillo carbocíclico saturado, se forman estructuras como, por ejemplo



Si R₁₄ y R₁₅ junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 5 miembros, 6 miembros o 7 miembros, que puede contener heteroátomos adicionales O u N, se forman anillos saturados o insaturados, por ejemplo, aziridina, pirrol, pirrolidina, oxazol, piridina, 1,3-diazina, 1,2-diazina, piperidina o morfolina. Preferiblemente piperidina o morfolina, en particular morfolina.

- 5 Si R₁₆ y R₁₇ junto con el átomo de C al que están unidos forman un anillo de 5 miembros, 6 miembros o 7 miembros, preferiblemente un anillo saturado, se forman estructuras como, por ejemplo



- 10 Si R₁₄ y R₁₅ junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 5 miembros, 6 miembros o 7 miembros, que puede contener heteroátomos adicionales O, S o N, se forman anillos saturados o insaturados, por ejemplo, aziridina, pirrol, pirrolidina, oxazol, piridina, 1,3-diazina, 1,2-diazina, piperidina o morfolina, en particular morfolina.

Los términos "y/o" o "o/y" en el presente contexto pretenden expresar que no solo una de las alternativas definidas (sustituyentes) puede estar presente, sino también varias de las alternativas definidas (sustituyentes) juntas, a saber, mezclas de diferentes alternativas (sustituyentes).

El término "opcionalmente sustituido" significa que el radical al que se refiere es no sustituido o es sustituido.

- 15 El término "al menos" pretende definir uno o más de uno, por ejemplo, uno o dos o tres, preferiblemente uno o dos.

A lo largo de esta especificación y las reivindicaciones que siguen, a menos que el contexto requiera lo contrario, se entenderá que la palabra "comprender", o variaciones tales como "comprende" o "que comprende", implican la inclusión de un entero o paso o grupo de enteros o pasos establecidos, pero no la exclusión de ningún otro entero o paso o grupo de enteros o pasos. El término "(met)acrilato" en el contexto de la presente solicitud está destinado a referirse tanto al acrilato como al metacrilato correspondiente.

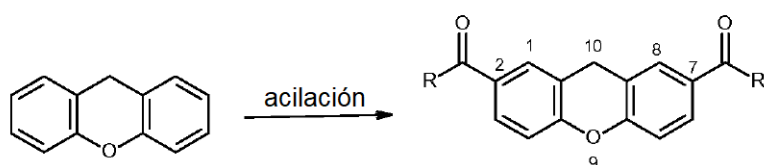
20 Las preferencias indicadas anteriormente para los compuestos de acuerdo con la presente invención en el contexto de esta invención pretenden referirse a todas las categorías de las reivindicaciones, es decir, a las composiciones, el uso, las reivindicaciones de proceso también.

25 Debe entenderse que esta invención no se limita a compuestos, configuraciones, etapas del método, sustratos y materiales particulares descritos aquí, ya que tales compuestos, configuraciones, etapas del método, sustratos y materiales pueden variar algo. También debe entenderse que la terminología empleada en el presente documento se usa con el propósito de describir realizaciones particulares solamente y no pretende ser limitante ya que el alcance de la presente invención está limitado solo por las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes. Debe notarse que, como se usa en esta especificación y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "una", "un" y "el" incluyen referentes plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

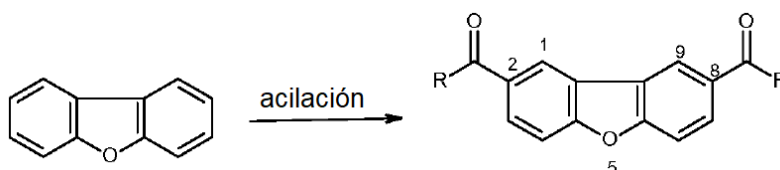
30 Si no se define nada más, los términos y la terminología científica utilizados en el presente documento tienen el significado comúnmente entendido por los expertos en la materia a la que es pertinente esta invención.

35 Los compuestos descritos en la presente especificación pueden prepararse mediante métodos bien establecidos para la síntesis de fotoiniciadores de α -hidroxicetona y α -aminocetona. Una posibilidad no limitativa consiste en la acilación Friedel-Crafts de un compuesto heterocíclico policíclico con un derivado ácido adecuado (por ejemplo, haluro o anhídrido de ácido) para proporcionar el correspondiente compuesto heterocíclico mono o diacilado. Las acilaciones de Friedel-Crafts en los sistemas heterocíclicos policíclicos que son pertinentes para la presente invención son bien conocidas. Estas acilaciones pueden ser regioselectivas o pueden proporcionar una mezcla de regioisómeros. Por ejemplo, las acilaciones de xantenos proceden regioselectivamente para proporcionar los derivados de 2-acilo o 2,7-

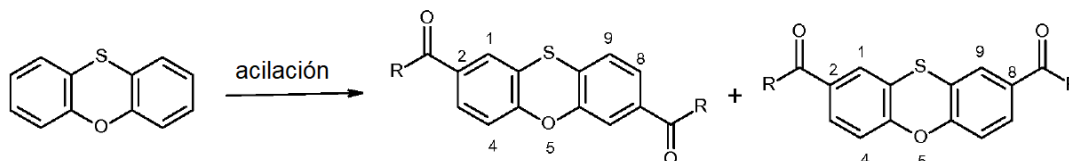
40 diacilo (véase, por ejemplo, Bianco, A. et al, Farmaco (1989), 44(6), 547-54).



Se reporta que también se produce acilación regioselectiva con dibenzofurano para proporcionar derivados de 2-acilo o 2,8-diacilo (véase, por ejemplo, Sengul, Ibrahim F. et al, Tetrahedron (2012), 68(44), 9050-9055).



Por otro lado, se obtiene una mezcla de derivados de 2 y 3-monoacilo o 2,7- y 2,8-diacilo mediante acilación Friedel-Crafts de fenoxatiina (véase, por ejemplo, Coic, J.P. et al., Journal de Heterocyclic Chemistry (1978), 15(5), 769-72).



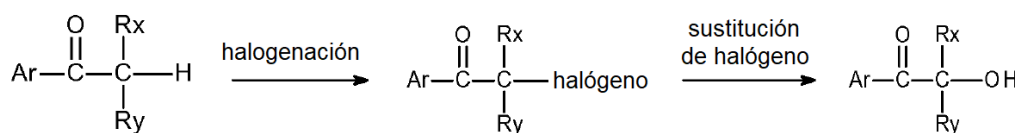
Por lo tanto, el resultado de la diacilación de Friedel-Crafts en los otros casos pertinentes a esta invención puede ser un solo regioisómero o una mezcla de 2 o incluso más regioisómeros. En consecuencia, el objeto de la invención son los regioisómeros individuales, así como la mezcla de isómeros.

10 La transformación del compuesto heterocíclico policíclico mono o diacilado en la correspondiente α -hidroxicetona y α -aminocetona es bien conocida y puede realizarse por diversos métodos.

Una posible metodología no limitante a las α -hidroxicetonas consiste en la α -halogenación del compuesto heterocíclico policíclico acilado seguida de la sustitución del halógeno con OH. La halogenación se realiza, por ejemplo, con Cl_2 , Br_2 o SO_2Cl_2 . La sustitución del halógeno se puede lograr con agua o con soluciones acuosas de hidróxidos alcalinos o carbonatos.

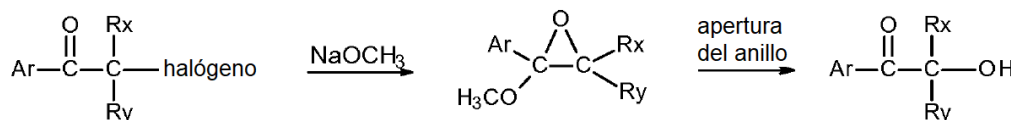
15

Esta metodología se ejemplifica en los ejemplos 1-5.



Otra posible metodología a las α -hidroxicetonas consiste en la reacción del compuesto acilado α -halogenado con un alcoholato para proporcionar un intermedio alcoxioxirano, seguida de la apertura de su anillo con agua o con ácido o base acuosa.

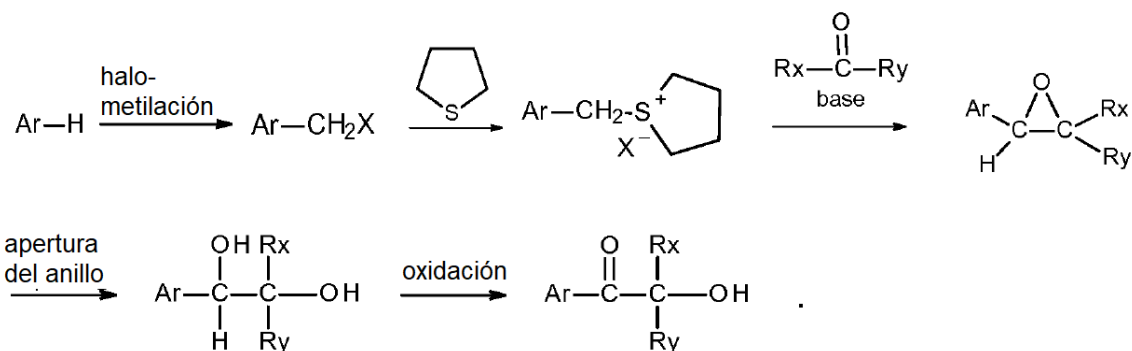
20



Estas reacciones son conocidas por el experto en la materia y, por ejemplo, se describen en el documento US4318791.

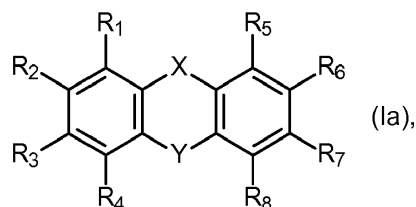
Aún otra posibilidad consiste en halometilación, por ejemplo clorometilación con formaldehído y HCl, del compuesto policíclico heterocíclico. La reacción posterior del compuesto halometilado con un sulfuro de dialquilo, por ejemplo, con tetrahidrotiofeno, proporciona la sal de sulfonio que se convierte en un oxirano a través de la reacción con una cetona y una base. La apertura del anillo hidrolítico del oxirano proporciona el compuesto de diol que luego se oxida en la α -hidroxicetona deseada. Las condiciones de reacción apropiadas para esta síntesis se describen en WO2006/005682. El objeto de la invención también es un proceso para la preparación de un compuesto de fórmula (I") por

25



El objeto de la invención también es un proceso para la preparación de un compuesto de fórmula (I'') por

1 Acilación de Friedel-Crafts de un compuesto de arilo policíclico



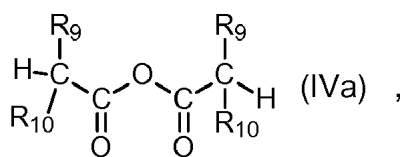
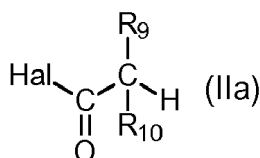
5 en donde

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈, independientemente uno del otro, son hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₇, fenilo, alcoxi C₁-C₄, cicloalcoxi C₅-C₇, fenoxi, alquiltio C₁-C₄, cicloalquiltio C₅-C₇, feniltio, di(alquil C₁-C₄)amino, di(cicloalquil C₅-C₇)amino, N-morfolinilo, N-piperidinilo,

con la condición de que al menos uno de R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ sea hidrógeno; y

10 X e Y son como se definen en la reivindicación 14;

con un compuesto halogenuro (IIa) o un compuesto anhídrido (IVa)



en donde

15 R₉ y R₁₀ son como se definen en la reivindicación 14; y

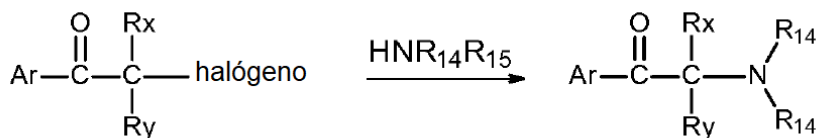
Hal es un halogenuro, preferiblemente cloruro;

2 halogenación posterior, en particular bromación, del aducto Friedel-Crafts resultante;

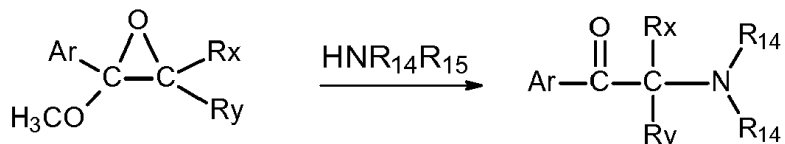
3 hidrólisis del intermedio halogenado para dar el correspondiente compuesto de α-hidroxicetona de la fórmula (I'') como se define en la reivindicación 14.

20 Las α-aminoxicetonas pueden prepararse a partir de los mismos intermedios que se usan para la síntesis de las α-hidroxicetonas.

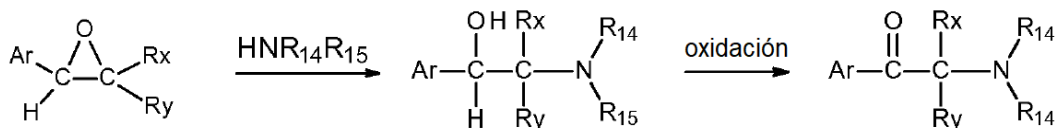
Por lo tanto, la sustitución directa del halógeno en el compuesto acilado α-halogenado con la amina NHR₁₄R₁₅ es posible en algunos casos.



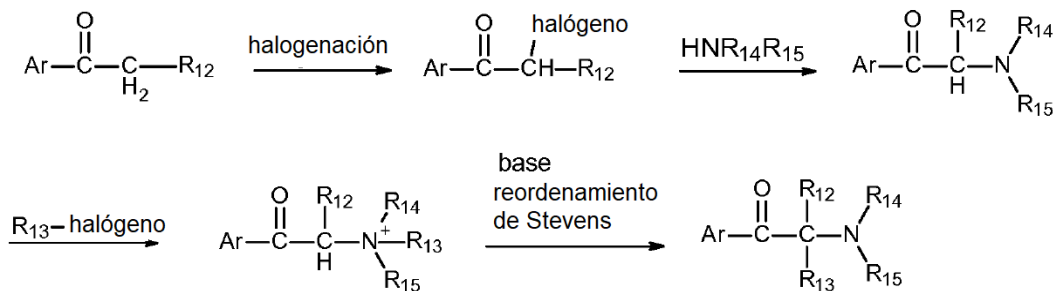
Los alcoxióxiranos proporcionan las α -aminocetonas tras la reacción con aminas $\text{HNR}_{14}\text{R}_{15}$. Esta metodología se ejemplifica en los ejemplos 6-7.



- 5 De forma similar, los oxiranos obtenidos por la ruta de sulfuro descrita en el documento WO2006/005682 pueden abrirse mediante las aminas y los aminoalcoholes resultantes pueden oxidarse adicionalmente para dar las α -aminocetonas correspondientes.



- 10 Las α -aminocetonas también se pueden preparar según el método descrito en los documentos US5977357, US5795985 y US6191182. Consiste en la acilación del compuesto heteroaromático policíclico con un derivado adecuado del ácido $\text{R}_{12}\text{CH}_2\text{COOH}$, halogenación del derivado de acilo, aminólisis del compuesto halogenado con la amina $\text{HNR}_{14}\text{R}_{15}$ seguido de cuaternización para introducir el grupo R_{13} y reordenamiento de Stevens de la sal cuaternaria.



- 15 Estas reacciones son bien conocidas y las condiciones de reacción correspondientes se pueden encontrar en los documentos citados.

En los esquemas de reacción anteriores en las fórmulas Ar denota el anillo de arilo policíclico de los compuestos de acuerdo con la invención, R_x y R_y se refieren a R_9 y R_{10} o R_{12} y R_{13} , respectivamente, X es halógeno, mientras que R_9 , R_{10} , R_{12} , R_{13} , R_{14} y R_{15} son como se definieron anteriormente en la definición de fórmula (I).

- 20 Muchos de los intermedios de arilo policíclicos para ser acilados y luego transformados en las α -hidroxicetonas o α -aminocetonas según la invención están disponibles comercialmente.

Son interesantes los compuestos de fórmula (I) o (I''), en donde

(i) uno de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 u R_8 es un grupo de fórmula (II);

o

- 25 (ii) uno de R_1 , R_2 , R_3 o R_4 es un grupo de fórmula (II) y uno de R_5 , R_6 , R_7 u R_8 es un grupo de fórmula (II).

En particular, son interesantes los compuestos de fórmula (I) o (I''), en donde

(i) uno de R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ u R₈ es un grupo de fórmula (II);

o

(ii) uno de R₁, R₂, R₃ o R₄ es un grupo de fórmula (II) y uno de R₅, R₆, R₇ u R₈ es un grupo de fórmula (II);

R₉ y R₁₀ son metilo o junto con el átomo de C al que están unidos forman un anillo carbocíclico de 6 miembros; y

5 R₁₁ es hidrógeno.

Se hace énfasis adicional en los compuestos de la fórmula (I) como se describe anteriormente, en donde los grupos restantes R₁ a R₄ y R₅ a R₈ son independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, N- morfolinilo o N-piperidinilo.

En particular, los grupos restantes R₁ a R₄ y R₅ a R₈ son hidrógeno.

10 Además, son interesantes los compuestos de la fórmula (I), en donde

(i) uno de R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ u R₈ es un grupo de fórmula (III);

o

(ii) uno de R₁, R₂, R₃ o R₄ es un grupo de fórmula (III) y uno de R₅, R₆, R₇ u R₈ es un grupo de fórmula (III).

De particular interés son los compuestos de la fórmula (I), en donde

15 (i) uno de R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ u R₈ es un grupo de fórmula (III);

o

(ii) uno de R₁, R₂, R₃ o R₄ es un grupo de fórmula (III) y uno de R₅, R₆, R₇ u R₈ es un grupo de fórmula (III);

R₁₂ y R₁₃ son alquilo C₁-C₂ o bencilo; y

20 R₁₄ y R₁₅ son alquilo C₁-C₄ o junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 6 miembros, que puede contener heteroátomos adicionales O o N.

Se pone más énfasis en los compuestos de la fórmula (I) o (I'') como se describe anteriormente, en donde

los grupos restantes R₁ a R₄ y R₅ a R₈ son independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, N-morfolinilo o N-piperidinilo.

En particular, los grupos restantes R₁ a R₄ y R₅ a R₈ son hidrógeno.

25 Además, son interesantes las composiciones fotopolimerizables que comprenden compuestos fotoiniciadores de la fórmula (I), en donde uno de R₁, R₂, R₃ o R₄, o uno de R₅, R₆, R₇ u R₈ es un grupo de la fórmula (II) o (III).

Más interesantes son las composiciones fotopolimerizables que comprenden compuestos fotoiniciadores de fórmula (I''), en donde uno de R₁, R₂, R₃ o R₄, o uno de R₅, R₆, R₇ u R₈ es un grupo de la fórmula (II).

30 Se debe enfatizar las composiciones fotopolimerizables que comprenden compuestos fotoiniciadores de fórmula (I), en donde uno de R₁, R₂, R₃ o R₄ y uno de R₅, R₆, R₇ u R₈ es un grupo de la fórmula (II) o (III).

Más interesantes son las composiciones fotopolimerizables que comprenden compuestos fotoiniciadores de fórmula (I''), en donde uno de R₁, R₂, R₃ o R₄ y uno de R₅, R₆, R₇ u R₈ es un grupo de fórmula (II)

En particular, son interesantes las composiciones fotopolimerizables que comprenden compuestos fotoiniciadores de la fórmula (I), en donde

35 uno de R₁, R₂, R₃ o R₄ y uno de R₅, R₆, R₇ u R₈ es un grupo de la fórmula (II); o

uno de R₁, R₂, R₃ o R₄ y uno de R₅, R₆, R₇ u R₈ es un grupo de la fórmula (III). Más interesantes son las composiciones fotopolimerizables que comprenden compuestos fotoiniciadores de fórmula (I''), en donde uno de R₁, R₂, R₃ o R₄ y uno de R₅, R₆, R₇ u R₈ es un grupo de la fórmula (II).

40 Se prefieren adicionalmente composiciones fotopolimerizables en donde los compuestos fotoiniciadores de la fórmula (I)

X es S, un enlace directo o CR₁₆R₁₇;

Y es O u S;

R₁, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₈ son hidrógeno;

R₂ y R₇ son un grupo de la fórmula (II) o (III);

R₉ y R₁₀ son alquilo C₁-C₄, en particular metilo;

R₁₁ es hidrógeno;

5 R₁₂ y R₁₃ son alquilo C₁-C₄, en particular metilo;

R₁₄ y R₁₅ son alquilo C₁-C₄, en particular metilo; y

R₁₆ y R₁₇ son hidrógeno o alquilo C₁-C₈, en particular metilo.

Más interesantes son las composiciones fotopolimerizables donde en los compuestos fotoiniciadores de la fórmula (I')

X es S, un enlace directo o CR₁₆R₁₇;

10 Y es O u S;

R₁, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₈ son hidrógeno;

R₂ y R₇ son un grupo de la fórmula (II);

R₉ y R₁₀ son alquilo C₁-C₄, en particular metilo;

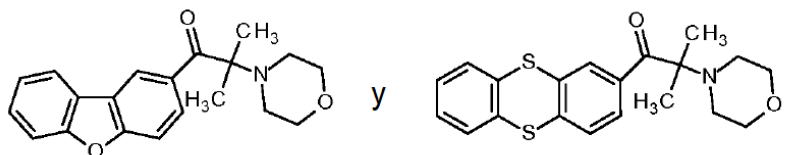
R₁₁ es hidrógeno;

15 R₁₂ y R₁₃ son alquilo C₁-C₄, en particular metilo;

R₁₄ y R₁₅ son alquilo C₁-C₄, en particular metilo; y

R₁₆ y R₁₇ son hidrógeno o alquilo C₁-C₈, en particular metilo.

Se excluyen específicamente de las reivindicaciones de la presente invención los compuestos



20 X es O, S, un enlace directo o CR₁₆R₁₇.

O X, por ejemplo, es S, un enlace directo o CR₁₆R₁₇.

Y es O u S, en particular O.

25 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ independientemente entre sí son, por ejemplo, hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄, fenilo, alcoxi C₁-C₄, fenoxi, alquiltio C₁-C₄, feniltio, di(alquilo C₁-C₄)amino, N-morfolinilo, N-piperidinilo o un grupo de fórmula (II) o (III) como se definió anteriormente.

O R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ independientemente uno del otro, por ejemplo, son hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄, fenilo, alcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, di(dialquil C₁-C₄)amino, N-morfolinilo, N-piperidinilo o un grupo de fórmula (II) o (III) como se definió anteriormente.

30 O R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ independientemente uno del otro, por ejemplo, son hidrógeno, alquilo C₁-C₄, fenilo, alcoxi C₁-C₄ o un grupo de fórmula (II) o (III) como se definió anteriormente. En particular, R₁, R₃, R₄, R₅, R₇, R₈ son hidrógeno y R₂ y R₆ son un grupo de fórmula (II) o (III).

R₉ y R₁₀, por ejemplo independientemente uno del otro, son alquilo C₁-C₄ o junto con el átomo C al que están unidos forman un anillo carbocíclico de 5 o 6 miembros.

35 O R₉ y R₁₀, por ejemplo independientemente uno del otro, son alquilo C₁-C₄ o junto con el átomo C al que están unidos forman un anillo carbocíclico de 6 miembros o 7 miembros.

O R₉ y R₁₀, por ejemplo, independientemente entre sí, son alquilo C₁-C₄, en particular metilo, o junto con el átomo C al que están unidos forman un anillo carbocíclico de 6 miembros (= un anillo ciclohexilo).

- R₁₁ es, por ejemplo, hidrógeno, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₇ o Si (alquilo C₁-C₄)₃.
- O R₁₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₇ o 2-tetrahidropiraniolo.
- O R₁₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₅-C₇, en particular hidrógeno o alquilo C₁-C₄. Preferiblemente R₁₁ es hidrógeno.
- 5 R₁₂ y R₁₃, independientemente uno del otro, son alquilo C₁-C₄, fenilo-alquilo C₁-C₄ no sustituido, fenilo-alquilo C₁-C₄ que está sustituido con alquilo C₁-C₄ o junto con el átomo C al que están unidos forman un anillo carbocíclico de 5 miembros, 6 miembros o 7 miembros.
- O R₁₂ y R₁₃ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄, bencilo no sustituido, metilbencilo o junto con el átomo C al que están unidos forman un anillo carbocíclico de 6 miembros.
- 10 O R₁₂ y R₁₃ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄, bencilo o 4-metilbencilo, en particular alquilo.
- R₁₄ y R₁₅ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₇, o junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 5, 6 o 7 miembros, que puede contener heteroátomos adicionales. O, S o N;
- O R₁₄ y R₁₅ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄, o junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 5 o 6 miembros, que puede contener heteroátomos adicionales O o N.
- 15 O R₁₄ y R₁₅ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄, en particular metilo, o junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 5 o 6 miembros, que puede contener heteroátomos adicionales O o N.
- O R₁₄ y R₁₅ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄, en particular metilo, o junto con el átomo de N al que están unidos forman morfolino o piperazino, en particular un anillo de morfolino.
- R₁₆ y R₁₇ independientemente entre sí son hidrógeno, alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₅-C₇, bencilo, fenilo o junto con el átomo C al que están unidos forman un anillo de 5 a 7 miembros.
- 20 O R₁₆ y R₁₇ independientemente uno del otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₈, o junto con el átomo C al que están unidos forman un anillo de 5 miembros, 6 miembros o 7 miembros, en particular un anillo de 5 miembros o 6 miembros. anillo.
- O R₁₆ y R₁₇ independientemente uno del otro son hidrógeno o alquilo C₁-C₈ en particular metilo.
- 25 De acuerdo con la invención, los compuestos de fórmula (I) y (I'') pueden usarse como fotoiniciadores para la fotopolimerización de compuestos etilénicamente insaturados. La invención, por lo tanto, también se refiere a composiciones fotopolimerizables que comprenden
- (A) al menos un compuesto fotopolimerizable etilénicamente insaturado y
- (B) al menos un fotoiniciador de la fórmula (I'') como se definió anteriormente.
- 30 La composición puede comprender adicionalmente al componente (B), (x) al menos un fotoiniciador adicional (C), y/o (xi) otros co-iniciadores (D) y/o (xii) otros aditivos (D).
- Los compuestos insaturados pueden incluir uno o más dobles enlaces olefinicos. Pueden ser de masa molecular baja (monomérica) o alta (oligomérica). Ejemplos de monómeros que contienen un doble enlace son acrilatos o metacrilatos de alquilo o hidroxialquilo, por ejemplo, acrilato de metilo, etilo, butilo, 2-etilhexilo o 2-hidroxietilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de metilo o metacrilato de etilo. También son interesantes las resinas que se modifican con silicio o flúor, por ejemplo, acrilatos de silicio. Otros ejemplos son acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, (met)acrilamidas N-sustituidas, ésteres vinílicos como acetato de vinilo, éteres vinílicos como isobutil vinil éter, estireno, alquil y haloestirenos, N-vinilpirrolidona, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno.
- 35 Ejemplos de monómeros que contienen dos o más dobles enlaces son los diacrilatos de etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, hexametilenglicol o bisfenol A y 4,4'-bis(2-acrilo-oxiloxietoxi)difenilpropano, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato o tetraacrilato de pentaeritritol, acrilato de vinilo, divinilbenceno, succinato de divinilo, ftalato de dialilo, fosfato de trialilo, isocianurato de trialilo o isocianurato de tris(2-acriloiletilo).
- 40 Ejemplos de compuestos poliinsaturados de masa molecular relativamente alta (oligómeros) son resinas epoxi acriladas, poliésteres acrilados, poliésteres que contienen grupos éter vinílico o epoxi, y también poliuretanos y poliéteres acrilados. Otros ejemplos de oligómeros insaturados son las resinas de poliéster insaturado, que generalmente se preparan a partir de ácido maleico, ácido ftálico y uno o más dioles y tienen pesos moleculares de aproximadamente 500 a 3000. Además, también es posible emplear monómeros y oligómeros de vinil éter, y también oligómeros terminados en maleato con poliéster, poliuretano, poliéter, polivinil éter y cadenas principales epoxídicas. De particular idoneidad son las combinaciones de oligómeros que llevan grupos éter vinílico y de polímeros como se describe en el documento WO 90/01512. Sin embargo, también son adecuados los copolímeros de vinil éter y
- 45

monómeros funcionalizados con ácido maleico. Los oligómeros insaturados de este tipo también pueden denominarse prepolímeros.

Ejemplos particularmente adecuados son ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y polioles o poliepóxidos, y polímeros que tienen grupos etilénicamente insaturados en la cadena o en grupos laterales, por ejemplo, poliésteres insaturados, poliamidas y poliuretanos y copolímeros de los mismos, resinas alquídicas, copolímeros de polibutadieno y butadieno, poliisopreno, y copolímeros de isopreno, polímeros y copolímeros que contienen grupos (met)acrílicos en cadenas laterales, y también mezclas de uno o más de tales polímeros. Ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido cinámico y ácidos grasos insaturados, como ácido linolénico o ácido oleico. Se prefieren ácido acrílico y metacrílico.

Los polioles adecuados son aromáticos y, en particular, polioles alifáticos y cicloalifáticos. Ejemplos de polioles aromáticos son hidroquinona, 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-di(4-hidroxifenil)propano, y también novolacas y resoles. Ejemplos de poliepóxidos son aquellos basados en los polioles mencionados anteriormente, especialmente los polioles aromáticos y la epiclohidrina. Otros polioles adecuados son polímeros y copolímeros que contienen grupos hidroxilo en la cadena polimérica o en grupos laterales, ejemplos son alcohol polivinílico y copolímeros de los mismos o metacrilatos de polihidroalquilo o copolímeros de los mismos. Otros polioles que son adecuados son oligoésteres que tienen grupos terminales hidroxilo.

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

Los polioles pueden esterificarse parcial o completamente con un ácido carboxílico o con diferentes ácidos carboxílicos insaturados, y en ésteres parciales los grupos hidroxilo libres pueden modificarse, por ejemplo, etificar o esterificar con otros ácidos carboxílicos.

Ejemplos de ésteres son:

triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetiloletano, trimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetiloletano, dimetacrilato de tetrametilenoglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato 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, tris-itaconato 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 de pentaeritritol modificado, tetrametacrilato de sorbitol, pentaacrilato de sorbitol, hexaacrilato de sorbitol, acrilatos y metacrilatos de oligoéster, diacrilato y triacrilato de glicerol, diacrilato de 1,4-ciclohexano, bisacrilatos y bismetacrilatos de polietilenglicol con un peso molecular de 200 a 1500, o mezclas de los mismos.

Como componentes (A) también son adecuadas las amidas de ácidos carboxílicos insaturados idénticos o diferentes con poliaminas aromáticas, cicloalifáticas y alifáticas que tienen preferiblemente 2 a 6, especialmente 2 a 4 grupos amino. Ejemplos de tales poliaminas son etilendiamina, 1,2- o 1,3-propilendiamina, 1,2-, 1,3- o 1,4-butilendiamina, 1,5-pentilendiamina, 1,6-hexilendiamina, octilendiamina, dodecilendiamina, 1,4-diaminociclohexano, isofoconediamina, fenilendiamina, bisfenilendiamina, di- β -aminoetil éter, dietilentriammina, trielentetramina, di(β -aminoetoxi) o di(β -aminopropoxi)etano. Otras poliaminas adecuadas son polímeros y copolímeros, preferiblemente con grupos amino adicionales en la cadena lateral, y oligoamidas que tienen grupos terminales amino. Ejemplos de tales amidas insaturadas son metilbisacrilamida, 1,6-hexametilenbisacrilamida, dietilentriaminatrismetacrilamida, bis(metacrilamidopropoxi)etano, β -metacrilamidoetil metacrilato y N[(β -hidroxietoxi)-etil]acrilamida.

Los poliésteres y poliamidas insaturados adecuados se derivan, por ejemplo, de ácido maleico y de dioles o diaminas. Parte del ácido maleico puede ser reemplazado por otros ácidos dicarboxílicos. Se pueden usar junto con comonómeros etilénicamente insaturados, por ejemplo, estireno. Los poliésteres y las poliamidas también pueden derivarse de ácidos dicarboxílicos y de dioles o diaminas etilénicamente insaturados, especialmente de aquellos con cadenas relativamente largas de, por ejemplo, 6 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de poliuretanos son aquellos compuestos de diisocianatos saturados o insaturados y de dioles insaturados o, respectivamente, saturados.

Se conocen polibutadieno y poliisopreno y sus copolímeros. Ejemplos de comonómeros adecuados son olefinas, tales como etileno, propeno, buteno y hexeno, (met)acrilatos, acrilonitrilo, estireno o cloruro de vinilo. También se conocen polímeros con grupos (met)acrilato en la cadena lateral. Pueden, por ejemplo, ser productos de reacción de resinas epoxídicas basadas en novolacas con ácido (met)acrílico, o pueden ser homo- o copolímeros de alcohol vinílico o derivados de hidroalquilo de los mismos que están esterificados con ácido (met)acrílico, o pueden ser homo- o copolímeros de (met)acrilatos que están esterificados con hidroalquil(met)acrilatos.

Los compuestos fotopolimerizables pueden usarse solos o en cualquier mezcla deseada. Se prefiere usar mezclas de poli(met)acrilatos.

5 También se pueden agregar aglutinantes a estas nuevas composiciones, y esto es particularmente conveniente cuando los compuestos fotopolimerizables son sustancias líquidas o viscosas. La cantidad de aglutinante puede ser, por ejemplo, del 5 al 95%, preferiblemente del 10 al 90% y especialmente del 40 al 90% en peso con respecto al contenido total de sólidos. La elección del aglutinante se realiza según el campo de aplicación y las propiedades requeridas para este campo, como la capacidad de revelado en sistemas de solventes acuosos y orgánicos, la adhesión a sustratos y la sensibilidad al oxígeno.

10 Ejemplos de aglutinantes con compuestos poliinsaturados de alto peso molecular (oligoméricos) son las resinas epoxi de acrilato, poliésteres, poliuretanos y poliéteres que contienen grupos acrilato o éter vinílico o epoxi.

15 Ejemplos de aglutinantes adecuados son polímeros que tienen un peso molecular de aproximadamente 1000 a 2000000, preferiblemente de 10000 a 1000000. Ejemplos son: homo y copolímeros de acrilatos y metacrilatos, por ejemplo copolímeros de metacrilato de metilo/acrilato de etilo/ácido metacrílico, poli(metacrilatos de alquilo), poli(acrilatos de alquilo); ésteres de celulosa y éteres de celulosa, tales como acetato de celulosa, acetobutirato de celulosa, metilcelulosa, etilcelulosa; polivinilbutiral, polivinilformal, caucho ciclado, poliéteres tales como óxido de polietileno, óxido de polipropileno y politetrahidrofurano; poliestireno, policarbonato, poliuretano, poliolefinas cloradas, cloruro de polivinilo, copolímeros de cloruro de vinilo/vinilideno, copolímeros de cloruro de vinilideno con acrilonitrilo, metacrilato de metilo y acetato de vinilo, acetato de polivinilo, copoli(etileno/acetato de vinilo), polímeros como policaprolactama y poli(hexametilendipamida) y poliésteres tales como poli(tereftalato de etilenglicol) y poli(succinato de hexametilenglicol) y poliimidas.

Los aglutinantes adecuados también pueden ser un polvo.

25 Los compuestos insaturados también pueden usarse como una mezcla con componentes no fotopolimerizables, formadores de película. Estos pueden ser, por ejemplo, polímeros que se secan físicamente o soluciones de los mismos en disolventes orgánicos, por ejemplo, nitrocelulosa o acetobutirato de celulosa. Sin embargo, también pueden ser resinas químicamente y/o térmicamente curables (curables por calor), por ejemplo, poliisocianatos, poliepóxidos y resinas de melamina, así como precursores de poliimida. El uso de resinas curables por calor al mismo tiempo es importante para su uso en sistemas conocidos como sistemas híbridos, que en una primera etapa se fotopolimerizan y en una segunda etapa se entrecruzan mediante tratamiento térmico posterior.

30 El aglutinante puede soportar simuladamente la función radicalmente fotopolimerizable y la curable química o térmicamente, proporcionando un denominado aglutinante de doble curado.

35 Además del fotoiniciador, las mezclas fotopolimerizables pueden incluir diversos aditivos (D). Ejemplos de estos son los inhibidores térmicos, que están destinados a prevenir la polimerización prematura, por ejemplo, hidroquinona, derivados de hidroquinina, p-metoxifenol, β-naftol o fenoles estéricamente impedidos, como el 2,6-di-tert-butil-p-cresol. Para aumentar la estabilidad durante el almacenamiento en la oscuridad, es posible, por ejemplo, usar compuestos de cobre, como nftenato de cobre, estearato u octoato, compuestos de fósforo, por ejemplo, trifenilfosfina, tributilfosfina, trietilfosfito, trifenilfosfito o tribencilfosfito, compuestos de amonio cuaternario, por ejemplo, cloruro de tetrametilamonio o cloruro de trimetilbencilamonio, o derivados de hidroxilamina, por ejemplo, N-dietilhidroxilamina. Para excluir el oxígeno atmosférico durante la polimerización, es posible agregar parafina o sustancias similares a la cera que, al ser de solubilidad inadecuada en el polímero, migran a la superficie al comienzo de la polimerización y forman una capa superficial transparente que impide la entrada de aire. También es posible aplicar una capa impermeable al oxígeno. Los estabilizadores de luz que se pueden agregar en una pequeña cantidad son absorbentes de UV, por ejemplo, los del tipo hidroxifenilbenzotriazol, hidroxifenilbenzofenona, oxalamida o hidroxifenil-s-triazina. Estos compuestos se pueden usar individualmente o en mezclas, con o sin aminas estéricamente impedidas (HALS).

45 Ejemplos de tales absorbentes de UV y estabilizadores de luz se describen en el documento WO 04/074328, página 12, línea 9 a página 14, línea 23, dicha descripción se incorpora aquí como referencia. Se pueden añadir otros aditivos conocidos en la técnica, como por ejemplo antiestáticos, mejoradores de flujo y promotores de adhesión.

50 Para acelerar la fotopolimerización es posible agregar aminas, por ejemplo, trietanolamina, N-metildietanolamina, p-dimetilaminobenzoato o cetona de Michler. La acción de las aminas puede intensificarse mediante la adición de cetonas aromáticas del tipo de benzofenona. Ejemplos de aminas que pueden usarse como captadores de oxígeno son N,N-dialquilalanilinas sustituidas, como se describe en el documento EP 339841. Otros aceleradores, coinicioadores y autooxidantes son tioles, tioéteres, disulfuros, sales de fosfonio, óxidos de fosfina o fosfinas, como se describe, por ejemplo, en EP 438123, en GB 2180358 y en JP Kokai Hei 6-68309.

Además, es posible agregar agentes de transferencia de cadena que son habituales en la técnica a las composiciones de acuerdo con la invención. Ejemplos son mercaptanos, aminas y benzotiazol.

55 La fotopolimerización también se puede acelerar agregando fotosensibilizantes adicionales que cambian o amplían la sensibilidad espectral. Estos son, en particular, compuestos de carbonilo aromáticos, por ejemplo, benzofenona, tioxantona, antraquinona y derivados de 3-acil-cumarina, y también 3-(aroilmetil)tiazolinas, alcanfor quinona, pero

también eosina, rodamina y colorantes de eritrosina, así como todos compuestos que pueden usarse como iniciadores como se describió anteriormente.

Los ejemplos de compuestos sensibilizadores adecuados (D) se describen en el documento WO 06/008251, página 36, línea 30 a página 38, línea 8, cuya descripción se incorpora aquí como referencia.

- 5 El proceso de curado puede ser asistido agregando un componente que en condiciones térmicas forme radicales libres, por ejemplo un compuesto azo tal como 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), un triazeno, diazo sulfuro, pentazadieno o un compuesto peroxi, por ejemplo un hidroperóxido o peroxicarbonato, por ejemplo hidroperóxido de t-butilo, como se describe, por ejemplo, en el documento EP 245639.

- 10 Las composiciones según la invención pueden comprender como aditivo adicional (D) un colorante fotorreducible, por ejemplo, colorantes de xanteno, benzoxanteno, benzotioxanteno, tiazina, pirona, porfirina o acridina, y/o compuestos de trihalogenometilo que pueden escindirse mediante irradiación. Composiciones similares se describen, por ejemplo, en el documento EP 445624.

Otros aditivos habituales, dependiendo del uso previsto, son abrillantadores ópticos, cargas, pigmentos, colorantes, agentes humectantes o asistentes de nivelación.

- 15 Para curar recubrimientos gruesos y pigmentados, es apropiado agregar microesferas de vidrio o fibras de vidrio pulverizadas, como se describe, por ejemplo, en el documento US 5013768.

- 20 Las composiciones también pueden comprender colorantes y/o pigmentos blancos y coloreados. Dependiendo del tipo de aplicación, se utilizan pigmentos orgánicos y también inorgánicos. Dichos aditivos son conocidos por el experto en la materia, algunos ejemplos son pigmentos de dióxido de titanio, por ejemplo, del tipo rutilo o del tipo anatas, negro de carbón Russ, óxido de zinc, como blanco de zinc, óxido de hierro, como amarillo de óxido de hierro, rojo de óxido de hierro, amarillo de cromo, verde de cromo, amarillo de níquel titanio, azul ultramarino, azul de cobalto, vanadato de bismuto, amarillo de cadmio o rojo de cadmio. Ejemplos de pigmentos orgánicos son los pigmentos mono o bisazo, así como los complejos metálicos de los mismos, pigmentos de ftalocianina, pigmentos policíclicos, como pigmentos de perileno, antraquinona, tioindigo, chinacridona o trifenilmetano, así como pigmentos de dicetopirrololpirol, isoindolinona, por ejemplo pigmentos de tetraclorisoindolinona, isoindolina, dioxazina, bencimidazolona y quinoftalona.

Los pigmentos se emplean solos o en combinación en las composiciones según la invención.

Dependiendo del uso previsto, los pigmentos se usan en la cantidad habitual en la técnica, por ejemplo, en una cantidad de 1-60% en peso, o 10-30% en peso, basado en la formulación completa.

- 30 Las composiciones también pueden comprender colorantes orgánicos de diferentes clases. Ejemplos son los colorantes azoicos, los colorantes de metina, los colorantes de antraquinona o los colorantes de complejos metálicos. Las concentraciones habituales son, por ejemplo, 0.1-20%, en particular 1-5%, basadas en la formulación completa.

La elección del aditivo se realiza dependiendo del campo de aplicación y de las propiedades requeridas para este campo. Los aditivos descritos anteriormente son habituales en la técnica y, en consecuencia, se agregan en cantidades que son habituales en la aplicación respectiva.

- 35 La invención también proporciona composiciones que comprenden como componente (A) al menos un compuesto fotopolimerizable etilénicamente insaturado que contiene algo de disolvente, se emulsiona, dispersa o disuelve en agua. Muchas variantes de tales dispersiones de prepolímeros acuosos curables por radiación están disponibles comercialmente.

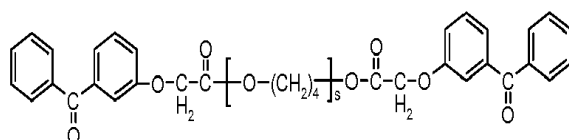
- 40 Una dispersión de prepolímero se entiende como una dispersión de agua y al menos un prepolímero dispersado en ella. La cantidad de prepolímero o mezcla de prepolímero curable por radiación, dispersada en el agua, por ejemplo, varía de 20 a 95% en peso, en particular de 30 a 70% en peso. En estas composiciones, la suma de los porcentajes dados para agua y prepolímero es en cada caso 100, con auxiliares y aditivos (por ejemplo, emulsionantes) en cantidades variables dependiendo del uso pretendido.

- 45 Las dispersiones de prepolímeros acuosos curables por radiación son sistemas poliméricos conocidos, que comprenden prepolímeros etilénicamente insaturados mono o polifuncionales, que tienen un peso molecular promedio M_n (en g/mol) de al menos 400, en particular de 500 a 100.000. Sin embargo, los prepolímeros con pesos moleculares más altos también pueden considerarse dependiendo de la aplicación prevista. Se utilizan, por ejemplo, poliésteres que tienen un índice de acidez no superior a 10, poliéteres que contienen dobles enlaces C-C polimerizables, productos de reacción que contienen hidroxilo de un poliepóxido, que contienen al menos dos grupos epóxido por molécula, con al menos un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado, de poliuretano (met)acrilatos y de copolímeros acrílicos que contienen radicales acrílicos α,β -etilénicamente insaturados, como se describe en el documento EP 12339. También se pueden usar mezclas de estos prepolímeros. También son adecuados los prepolímeros polimerizables descritos en el documento EP 33896, que son aductos de tioéter de prepolímeros polimerizables que tienen un peso molecular promedio M_n (en g/mol) de al menos 600, que además comprende dobles enlaces C-C polimerizables. En

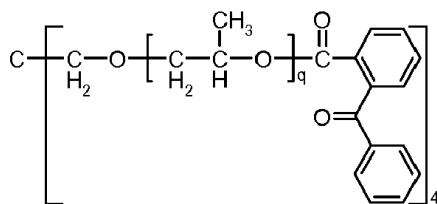
el documento EP 41125 se describen otras dispersiones acuosas adecuadas, basadas en polímeros de (met)acrilato de alquilo específicos.

Otros aditivos que pueden incluirse en estas dispersiones de prepolímeros acuosos curables por radiación son auxiliares de dispersión, emulsionantes, antioxidantes, estabilizadores frente a la luz, colorantes, pigmentos, cargas, por ejemplo, talco, yeso, ácido silícico, rutilo, negro de humo, óxido de zinc, óxidos de hierro, aceleradores de reacción, agentes de nivelación, lubricantes, agentes humectantes, espesantes, agentes de aplanamiento, antiespumantes y otros auxiliares habituales en tecnología de pintura. Los auxiliares de dispersión adecuados son compuestos orgánicos solubles en agua que son de alta masa molecular y contienen grupos polares, por ejemplo, alcoholes de polivinilo, polivinilpirrolidona o éteres de celulosa. Los emulsionantes que se pueden usar son emulsionantes no iónicos y, si se desea, también emulsionantes iónicos.

En ciertos casos, puede ser ventajoso usar mezclas de dos o más de los nuevos fotoiniciadores. Por supuesto, también es posible usar mezclas con fotoiniciadores conocidos (C), por ejemplo mezclas con 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'-fenilbenzofenona, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona,

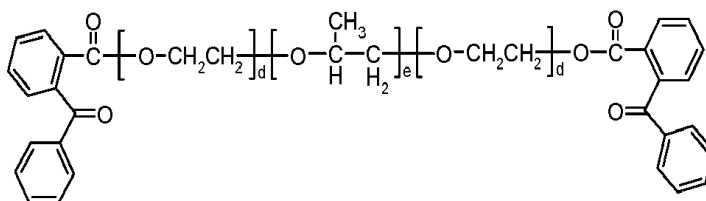


con $s = 1-20$, una mezcla de

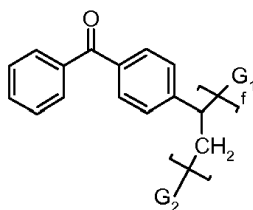


20

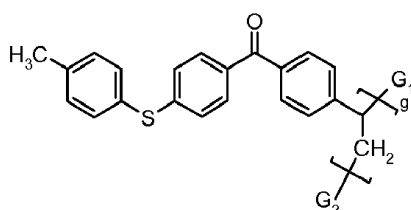
con $q =$ aproximadamente 2 y



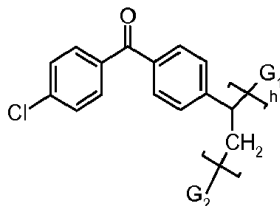
en donde la suma de d y e es aproximadamente 14, donde d es mayor que e ,



25 con $f =$ aproximadamente 14;



con g = aproximadamente 12;



con h = aproximadamente 13, y cualquier mezcla o mezcla de los compuestos mencionados anteriormente; tioxantonas, derivados de tioxantona, tioxantonas poliméricas como, por ejemplo, OMNIPOL TX; compuestos cetales, como por ejemplo benzildimetilcetal; acetofenona, derivados de acetofenona, por ejemplo α -hidroxicicloalquil fenil cetonas o α -hidroxialquil fenil cetonas, como por ejemplo 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propanona, 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona, 1-(4-dodecilbenzoil)-1-hidroxi-1-metil-etano, 1-(4-isopropilbenzoil)-1-hidroxi-1-metil-etano, 1-[4-(2-hidroxi-etoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona; 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil}-2-metil-propan-1-ona; 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona; dialcoxiacetofenonas, α -hidroxi o α -aminoacetofenonas, por ejemplo, (4-metiltiobenzoil)-1-metil-1-morfolinoetano, (4-morfolinobenzoil)-1-bencil-1-dimetilaminopropano, (4-morfolinobenzoil)-1-(4-metilbencil)-1-dimetilaminopropano, (4-(2-hidroxi-etil)aminobenzoil)-1-bencil-1-dimetilaminopropano, (3,4-dimetoxibenzoil)-1-bencil-1-dimetilaminopropano; 4-aroil-1,3-dioxolanos, benzoinalquil éteres y bencilcetales, por ejemplo, dimetil bencilcetal, ésteres fenilglioxálicos y derivados de los mismos, por ejemplo, metil α -oxo bencenoacetato, oxo-fenil-acético ácido 2-(2-hidroxi-etoxi)-etil éster, ésteres fenilglioxálicos diméricos, por ejemplo, ácido oxo-fenil-acético 1-metil-2-[2-(2-oxo-2-fenil-acetoxi)-propoxi]-etil éster; cetosulfonas, por ejemplo, ESACURE KIP 1001 M; oximeésteres, por ejemplo, 1,2-octanediona 1-[4-(feniltio)fenil]-2-(O-benzoiloxima), etanona 1-[9-etil-6-(2-metilbenzoil)-9H-carbazol-3-il]-1-(O-acetiloxima), 9H-tioxanteno-2-carboxaldehído 9-oxo-2-(O-acetiloxima), perésteres, por ejemplo, perésteres tetracarboxílicos de benzofenona como se describe, por ejemplo, en el documento EP 126541, óxidos de monoacilfosfina, por ejemplo, óxido de (2,4,6-trimetilbenzoil)difenilfosfina, éster del ácido etil (2,4,6 trimetilbenzoil fenil) fosfínico; óxidos de bisacilfosfina, por ejemplo, óxido de bis(2,6-dimetoxi-benzoil)-(2,4,4-trimetil-pentil)fosfina, óxido de bis (2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina, bis(2,4,6-trimetilbenzoil)- óxido de 2,4-dipentoxifenilfosfina, óxidos de trisacilfosfina, halometiltriazinas, por ejemplo, 2-[2-(4-metoxi-fenil)-vinil]-4,6-bis-triclorometil-[1,3,5]triazina, 2-(4-metoxi-fenil)-4,6-bis-triclorometil-[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, hexaarilbisimidazol/sistemas de iniciadores, por ejemplo, orto-clorohexafenil-bisimidazole combinado con 2-mercaptobenzotiazol, compuestos de ferroceno o titanocenos, por ejemplo, bis(ciclopentadienil)-bis(2,6-difluoro-3-piril-fenil)titanio. Además, los compuestos de borato se pueden usar como iniciadores. Como fotoiniciadores adicionales, también se pueden emplear compuestos oligoméricos tales como, por ejemplo, alfa hidroxil cetonas oligoméricas, por ejemplo, 2-hidroxi-1-{1-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenil]-1,3,3-trimetil-indan-5-il}-2-metil-propan-1-ona, ESACURE KIP, o alfa-aminocetonas oligoméricas.

Cuando los nuevos sistemas fotoiniciadores se emplean en sistemas híbridos, se utilizan, además de los nuevos endurecedores de radicales libres, fotoiniciadores catiónicos, por ejemplo compuestos de peróxido, tales como peróxido de benzoilo (se describen otros peróxidos adecuados en la Patente de los Estados Unidos No. 4950581 columna 19, líneas 17-25), sales aromáticas de sulfonio, fosfonio o yodonio como se describe, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos No. 4950581, columna 18, línea 60 a la columna 19, línea 10 o sales complejas de ciclopentadienil-areno-hierro(II), por ejemplo, (η^6 -iso-propilbenceno) (η^5 -ciclopentadienil)hierro(II) hexafluorofosfato o sulfonatos de oxima.

Se pueden obtener sales de sulfonio adecuadas, por ejemplo, bajo los nombres comerciales [®]Cyracure UVI-6990, [®]Cyracure UVI-6974 (Union Carbide), [®]Degacure KI 85 (Degussa), SP-55, SP-150, SP-170 (Asahi Denka), GE UVE 1014 (General Electric), SarCat[®] KI-85 (= hexafluorofosfato de triarilsulfonio; Sartomer), SarCat[®] CD 1010 (= hexafluoroantimonato de triarilsulfonio mixto; Sartomer); SarCat[®] CD 1011 (= hexafluorofosfato de triarilsulfonio mixto; Sartómero).

Sales de yodonio adecuadas son, por ejemplo, tetrakis(pentafluorofenil)borato de toliilcumilyodonio, hexafluoroantimonato o hexafluorofosfato de 4-[(2-hidroxi-tetradeciloxi)fenil]fenilodonio (SarCat[®] CD 1012; Sartomer), hexafluorofosfato de toliilcumilyodonio, hexafluorofosfato de 4-isobutilfenil-4'-metilfenilodonio, hexafluorofosfato o hexafluoroantimonato de 4-octiloxifenil-fenilodonio, hexafluoroantimonato o hexafluorofosfato de bis(dodecilfenil)yodonio, hexafluorofosfato de bis(4-metilfenil)yodonio, hexafluorofosfato de bis(4-metoxifenil)yodonio, hexafluorofosfato de 4-metilfenil-4'-etoxifenilodonio, hexafluorofosfato de 4-metilfenil-4'-dodecilfenilodonio, hexafluorofosfato de 4-metilfenil-4'-fenoxi-fenilodonio. De todas las sales de yodonio mencionadas, los compuestos con otros aniones son, por supuesto, también adecuados. Ejemplos adecuados de oximasulfonatos son α -(octilsulfoniloxiimino)-4-metoxibencil-cianuro, 2-metil- α -[5-[4-[[metil-sulfonil]oxi]imino]-2(5H)-tienilideno]-bencenoacetnitrilo, 2-metil- α -[5-[4-[[[camforil]sulfonil]oxi]imino]-2(5H)-tienilideno]-bencenoacetnitrilo, 2-metil- α -[5-[4-[[[4-metilfenil]sulfonil]oxi]imino]-2(5H)-tienilideno]-bencenoacetnitrilo, 2-metil- α -[5-[4-[[[n-octil]sulfonil]oxi]imino]-2(5H)-tienilideno]-bencenoacetnitrilo, 2-metil- α -[5-[[[4-[[[4-metilfenil]sulfonil]oxi]fenil]-sulfonil]oxi]imino]-2(5H)-tienilideno]-

bencenoacetnitrilo, 1,1'-[1,3-propanodilbis-(oxi-4,1-fenileno)]bis[2,2,2-trifluoro-bis[O-(trifluorometilsulfonyl)oxima]-etanona, 1,1'-[1,3-propanodilbis(oxi-4,1-fenileno)]bis[2,2,2-trifluoro-bis[O-(propilsulfonyl)oxima]-etanona, 1,1'-[1,3-propanodilbis(oxi-4,1-fenileno)]bis[2,2,2-trifluoro-bis[O-((4-metilfenil)sulfonyl)oxima]-etanona, 2-[2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoro-1-(nonafluorobutilsulfonyloxiiimino)-heptil]-fluoreno, 2-[2,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-(nonafluorobutilsulfonyloxiiimino)-butil]-fluoreno, 2-[2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoro-1-(nonafluorobutilsulfonyloxiiimino)-heptil]-9-tia-fluoreno.

Esta lista no pretende ser concluyente para compuestos fotoiniciadores adicionales que se utilizarán en combinación con los nuevos compuestos de las invenciones.

Las composiciones fotopolimerizables generalmente comprenden del 0.05 al 15% en peso, preferiblemente del 0.1 al 10% en peso, del fotoiniciador, basado en la composición. La cantidad se refiere a la suma de todos los fotoiniciadores añadidos, si se emplean mezclas de iniciadores. En consecuencia, la cantidad se refiere al fotoiniciador (B) o a los fotoiniciadores (B) + (C).

Las composiciones fotopolimerizables se pueden usar para diversos fines, por ejemplo, impresión, tal como impresión por huecograbado, impresión flexográfica, serigrafía, impresión *por transferencia*, impresión por huecograbado, litografía o impresión por inyección de tinta continua o gota a gota sobre, por ejemplo, material pretratado de acuerdo con el proceso descrito en el documento WO 03/064061 utilizando formulaciones generalmente conocidas, por ejemplo, en publicación, embalaje o envío, en logística, en publicidad, en impresión de seguridad o en el campo de equipos de oficina, como un acabado transparente, como un acabado coloreado, como acabado blanco, por ejemplo para madera o metal, como recubrimiento en polvo, como material de recubrimiento, entre otros para papel, madera, metal o plástico, como recubrimiento curable a la luz del día para el marcado de edificios y señalización vial, para reproducción fotográfica técnicas, para materiales de grabación holográfica, para técnicas de grabación de imágenes o para producir planchas de impresión que pueden desarrollarse con disolventes orgánicos o con álcalis acuosos, para producción de máscaras para serigrafía, como composiciones de empastes dentales, como adhesivos, como adhesivos sensibles a la presión, como resinas laminadas, como fotoprotectores, por ejemplo, protectores para grabado, protectores para galvanoplastia o protectores permanentes, tanto películas líquidas como secas, como fotoestructurables dieléctricas y como máscaras de soldadura para circuitos electrónicos, como protectores para fabricar filtros de color para cualquier tipo de aplicaciones de visualización o para generar estructuras en el proceso de fabricación de paneles para pantallas de plasma, y pantallas de electroluminiscencia, para la producción de interruptores ópticos, redes ópticas (red de interferencia), circuitos de luz, para producir artículos tridimensionales mediante curado en masa (curado UV en moldes transparentes) o mediante la técnica de estereolitografía, como se describe, para ejemplo, en US 4575330, para producir materiales compuestos (por ejemplo, poliésteres estirénicos, que pueden, si se desea, contener fibras de vidrio y/u otras fibras y otros auxiliares) y otras composiciones de capas gruesas, para recubrir o sellar componentes y chips electrónicos, o como recubrimientos para fibras ópticas, o para producir lentes ópticas, por ejemplo lentes de contacto o lentes Fresnel.

Las composiciones según la invención son además adecuadas para la producción de equipos médicos, auxiliares o implantes.

Además, las composiciones según la invención son adecuadas para la preparación de geles con propiedades termotrópicas, como por ejemplo se describe en DE 19700064 y EP 678534.

Las composiciones según la invención también se pueden usar en películas de pintura seca, como se describe, por ejemplo, en Paint&Coatings Industry, April 1997, 72 or Plastics World, vol. 54, no. 7, p48(5).

Los nuevos fotoiniciadores se pueden emplear adicionalmente como iniciadores para polimerizaciones en emulsión, polimerizaciones en perlas o polimerizaciones en suspensión, como iniciadores de polimerización para fijar estados ordenados de monómeros y oligómeros líquido-cristalino, o como iniciadores para fijar colorantes en materiales orgánicos.

En los materiales de recubrimiento, frecuentemente se utilizan mezclas de un prepolímero con monómeros poliinsaturados, que también pueden incluir un monómero monoinsaturado. Es el prepolímero aquí el que dicta principalmente las propiedades de la película de recubrimiento, y al variarla, el experto puede influir en las propiedades de la película curada. Las funciones de monómero poliinsaturado actúan como un agente de entrecruzamiento que hace que la película sea insoluble. Las funciones de monómero monoinsaturado actúan como un diluyente reactivo, que se utiliza para reducir la viscosidad sin la necesidad de emplear un solvente. Las resinas de poliéster insaturado se usan generalmente en sistemas de dos componentes junto con un monómero monoinsaturado, preferiblemente con estireno. Para fotoprotectores, a menudo se utilizan sistemas específicos de un componente, por ejemplo, polimalimidias, policalecones o poliimidias, como se describe en el documento DE 2308830.

Los nuevos fotoiniciadores y mezclas de fotoiniciadores también se pueden usar para la polimerización de recubrimientos en polvo curables por radiación. Los recubrimientos en polvo pueden basarse en resinas sólidas y monómeros que contienen dobles enlaces reactivos, por ejemplo, maleatos, vinil éteres, acrilatos, acrilamidas y mezclas de los mismos. Se puede formular un recubrimiento en polvo curable por radiación UV por radicales libres mezclando resinas de poliéster insaturado con acrilamidas sólidas (por ejemplo, metilacrilamidoglicolato de metilo) y

un nuevo fotoiniciador de radicales libres, tales formulaciones como se describen, por ejemplo, en el artículo "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 by M. Wittig and Th. Gohmann. Los recubrimientos en polvo también pueden contener aglutinantes, como se describe, por ejemplo, en el documento DE 4228514 y en el documento EP 636669. Los recubrimientos en polvo curables por radiación ultravioleta también pueden formularse mezclando resinas de poliéster insaturadas con acrilatos sólidos, metacrilatos o éteres de vinilo y con un nuevo fotoiniciador (o mezcla fotoiniciadora). Los recubrimientos en polvo también pueden comprender aglutinantes como se describe, por ejemplo, en DE 4228514 y en EP 636669. Los recubrimientos en polvo curables por UV pueden comprender además pigmentos blancos o coloreados. Por ejemplo, preferiblemente se puede emplear dióxido de rutilo en concentraciones de hasta 50% en peso para dar un recubrimiento en polvo curado de buen poder de ocultación. El procedimiento normalmente comprende la pulverización electrostática o tribostática del polvo sobre el sustrato, por ejemplo, metal o madera, la fusión del polvo por calentamiento y, después de que se haya formado una película lisa, el curado por radiación del recubrimiento con luz ultravioleta y/o visible, utilizando por ejemplo lámparas de mercurio de media presión, lámparas de halógenos metálicos o lámparas de xenón. Una ventaja particular de los recubrimientos en polvo curables por radiación sobre sus contrapartes curables por calor es que el tiempo de flujo después de fundir las partículas de polvo puede retrasarse para garantizar la formación de un recubrimiento liso de alto brillo. A diferencia de los sistemas curables por calor, los recubrimientos en polvo curables por radiación pueden formularse para fundirse a temperaturas más bajas sin el efecto no deseado de acortar su vida útil. Por esta razón, también son adecuados como recubrimientos para sustratos sensibles al calor, por ejemplo, madera o plásticos.

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

Las nuevas composiciones fotocurables son adecuadas, por ejemplo, como materiales de recubrimiento para sustratos de todo tipo, por ejemplo, madera, textiles, papel, cerámica, vidrio, plásticos como poliésteres, tereftalato de polietileno, poliolefinas o acetato de celulosa, especialmente en el forma de películas, y también metales como Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg o Co y GaAs, Si o SiO₂ a los que se pretende aplicar una capa protectora o, mediante la exposición a imágenes, generar una imagen .

El recubrimiento de los sustratos se puede llevar a cabo aplicando al sustrato una composición líquida, una solución o una suspensión. La elección de los disolventes y la concentración dependen principalmente del tipo de composición y de la técnica de recubrimiento. El disolvente debe ser inerte, es decir, no debe sufrir una reacción química con los componentes y debe poder eliminarse nuevamente, después del recubrimiento, en el transcurso del secado. Ejemplos de solventes adecuados son cetonas, éteres y ésteres, tales como metil etil cetona, isobutil metil cetona, ciclopentanona, ciclohexanona, N-metilpirrolidona, dioxano, tetrahidrofurano, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 1-metoxi-2-propanol, 1,2-dimetoxietano, acetato de etilo, acetato de n-butilo y 3-etoxipropionato de etilo.

La solución se aplica uniformemente a un sustrato mediante técnicas de recubrimiento conocidas, por ejemplo mediante impresión, por ejemplo, por impresión por huecograbado, impresión litográfica, impresión flexográfica, impresión por chorro de tinta, serigrafía, impresión por huecograbado, recubrimiento por rotación, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por cuchilla, recubrimiento de cortina, cepillado, pulverización, especialmente por pulverización electrostática y recubrimiento por rodillo inverso, y también por medios de deposición electroforética. También es posible aplicar la capa fotosensible a un soporte flexible temporal y luego recubrir el sustrato final, por ejemplo, una placa de circuito recubierta de cobre, transfiriendo la capa por laminación.

La cantidad aplicada (espesor del recubrimiento) y la naturaleza del sustrato (soporte de la capa) dependen del campo de aplicación deseado. El intervalo de espesores de recubrimiento generalmente comprende valores de aproximadamente 0.01 µm a más de 100 µm, por ejemplo 20 µm o 0.02 a 10 cm, preferiblemente 0.5 a 100 µm.

Las composiciones según la invención también son adecuadas para su uso en adhesivos de curado en UV, por ejemplo, en la preparación de adhesivos sensibles a la presión, adhesivos de laminación, adhesivos termofusibles, adhesivos de curado por humedad, adhesivos reactivos con silano o selladores reactivos con silano y similares, y aplicaciones relacionadas.

Dichos adhesivos pueden ser adhesivos de fusión en caliente, así como adhesivos a base de agua o solventes, adhesivos líquidos sin solventes o adhesivos reactivos de 2 partes. En particular, son adecuados los adhesivos sensibles a la presión (PSA), por ejemplo, los adhesivos sensibles a la presión de fusión en caliente curables por UV. Dichos adhesivos comprenden, por ejemplo, al menos un componente de caucho, al menos un componente de resina como adhesivo y al menos un componente de aceite, por ejemplo, en la relación en peso 30:50:20. Adhesivos adecuados son resinas naturales o sintéticas. El experto en la materia conoce los compuestos correspondientes adecuados, así como los componentes de aceite o cauchos adecuados.

Los nuevos fotoiniciadores encuentran aplicación adicional en formulaciones para protectores negativos, que tienen una sensibilidad muy alta a la luz y pueden desarrollarse en un medio alcalino acuoso sin hincharse. Son adecuados como fotoprotectores para la electrónica (protección para galvanoplastia, protección ante ataque químico, protección ante soldadura), la producción de planchas de impresión, como planchas de impresión *por transferencia* o planchas de impresión flexográfica, para la producción de formas de impresión para impresión en relieve, impresión

planográfica, huecograbado o de formas de serigrafía, para la producción de copias en relieve, por ejemplo para la producción de textos en braille, para la producción de sellos, para el uso en erosionado químico o como microprotección en la producción de circuitos integrados. Los posibles soportes de capa y las condiciones de procesamiento de los sustratos de recubrimiento son ampliamente variados.

- 5 Las composiciones según la invención también encuentran aplicación para la producción de materiales de una o más capas para el registro de imágenes o reproducción de imágenes (copias, reprografía), que pueden ser uni o policromáticas. Además, los materiales son adecuados para sistemas de prueba de color. En esta tecnología, se pueden aplicar formulaciones que contienen microcápsulas y para la producción de imágenes, el curado por radiación puede ser seguido por un tratamiento térmico. Tales sistemas y tecnologías y sus aplicaciones se describen, por ejemplo, en el documento US 5376459.

- 10 Los sustratos utilizados para grabaciones de información fotográfica incluyen, por ejemplo, películas de poliéster, acetato de celulosa o papeles recubiertos de polímero; los sustratos para formas de impresión *por transferencia* son aluminio especialmente tratado, los sustratos para producir circuitos impresos son laminados recubiertos de cobre, y los sustratos para producir circuitos integrados son obleas de silicio. El grosor de las capas para materiales fotográficos y formas de impresión *por transferencia* es generalmente de aproximadamente 0.5 µm a 10 µm, mientras que para los circuitos impresos es de 1.0 µm a aproximadamente 100 µm.

Después del recubrimiento de los sustratos, el disolvente se elimina, generalmente mediante secado, para dejar una capa de fotorresistencia sobre el sustrato.

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

Después de la exposición del material a la imagen y antes del revelado, puede ser ventajoso llevar a cabo un tratamiento térmico durante un tiempo breve. En este caso, solo las secciones expuestas se curan térmicamente. Las temperaturas empleadas son generalmente 50-150°C, preferiblemente 80-130°C; El período de tratamiento térmico es en general entre 0.25 y 10 minutos.

- 30 Polímeros conjugados, como por ejemplo, las polianilinas, pueden convertirse de un estado semiconductor a uno conductor por medio del dopaje con protones. Los oximasulfonatos de la presente invención también se pueden usar para irradiar composiciones en forma de imágenes que comprenden tales polímeros conjugados para formar estructuras conductoras (áreas expuestas) incrustadas en material aislante (áreas no expuestas). Tales materiales pueden usarse, por ejemplo, como cableado y piezas de conexión para la producción de dispositivos eléctricos y electrónicos.

La composición fotocurable se puede usar adicionalmente en un proceso para producir planchas de impresión o fotoprotectores como se describe, por ejemplo, en DE 4013358. En dicho proceso, la composición se expone durante un corto tiempo a la luz visible con una longitud de onda de al menos 400 nm, sin máscara, antes de, simultáneamente con, o después de la irradiación por imagen.

- 40 Después de la exposición y, si se implementa, el tratamiento térmico, las áreas no expuestas del recubrimiento fotosensible se eliminan con un revelador de una manera conocida per se.

- 45 Como ya se mencionó, las nuevas composiciones pueden desarrollarse mediante álcalis acuosos. Las soluciones de revelador alcalino-acuoso particularmente adecuadas son soluciones acuosas de hidróxidos de tetraalquilamonio o de silicatos, fosfatos, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos. Cantidades menores de agentes humectantes y/o solventes orgánicos también pueden agregarse, si se desea, a estas soluciones. Ejemplos de solventes orgánicos típicos, que pueden agregarse a los líquidos reveladores en pequeñas cantidades, son ciclohexanona, 2-etoxietanol, tolueno, acetona y mezclas de tales solventes.

- 50 El fotocurado es de gran importancia para las impresiones, ya que el tiempo de secado de la tinta es un factor crítico para la tasa de producción de productos gráficos, y debe ser del orden de fracciones de segundos. Las tintas curables por UV son particularmente importantes para la serigrafía y las tintas por transferencia y flexográficas.

- 55 Como ya se mencionó anteriormente, las nuevas mezclas son muy adecuadas también para producir planchas de impresión. Esta aplicación utiliza, por ejemplo, mezclas de poliamidas lineales solubles o estireno/butadieno y/o caucho de estireno/isopreno, poliácridatos o metacrilatos de polimetilo que contienen grupos carboxilo, alcoholes de polivinilo o acrilatos de uretano con monómeros fotopolimerizables, por ejemplo, acrilamidas y/o metacrilamidas, o acrilatos y/o metacrilatos, y un fotoiniciador. Las películas y placas de estos sistemas (húmedas o secas) se exponen sobre el negativo (o positivo) del original impreso, y las partes no curadas se lavan posteriormente con un solvente apropiado o soluciones de agua.

Otro campo en el que se emplea fotocurado es el recubrimiento de metales, en el caso, por ejemplo, del recubrimiento de placas y tubos metálicos, latas o tapas de botellas, y el fotocurado de recubrimientos de polímeros, por ejemplo, de recubrimientos de pisos o paredes a base de PVC. Ejemplos de fotocurado de recubrimientos de papel son el barnizado incoloro de etiquetas, fundas para discos y portadas de libros.

- 5 También es interesante el uso de los nuevos compuestos y sistemas fotoiniciadores para curar artículos conformados hechos de composiciones compuestas. El compuesto de material compuesto consiste en un material de matriz autoportante, por ejemplo, un tejido de fibra de vidrio, o alternativamente, por ejemplo, fibras vegetales [cf. K.-P. Mieck, T. Reussmann en *Kunststoffe* 85 (1995), 366-370], que está impregnado con la formulación de fotocurado. Las piezas conformadas que comprenden compuestos de material compuesto, cuando se producen usando los nuevos
- 10 compuestos, alcanzan un alto nivel de estabilidad mecánica y resistencia. Los nuevos compuestos también pueden emplearse como agentes de fotocurado en las composiciones de moldeo, impregnación y recubrimiento como se describe, por ejemplo, en el documento EP 7086. Ejemplos de tales composiciones son las resinas de recubrimiento en gel, que están sujetas a requisitos estrictos con respecto a la actividad de curado y la resistencia al amarilleamiento, y molduras reforzadas con fibra, por ejemplo, paneles difusores de luz que son planos o tienen corrugación longitudinal
- 15 o transversal. Se describen, por ejemplo, técnicas para producir tales molduras, como la colocación manual, la colocación por pulverización, la fundición centrífuga o el devanado de filamentos, en P.H. Selden "Glasfaserverstärkte Kunststoffe", page 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967. Ejemplos de artículos que pueden producirse mediante estas técnicas son botes, tableros de fibra o paneles de aglomerado con un recubrimiento de plástico reforzado con fibra de vidrio de doble cara, tuberías, recipientes, etc. Otros ejemplos de composiciones de moldeo, impregnación y recubrimiento son las capas de gel de resina UP para molduras que contienen fibras de vidrio (GRP), tales como láminas onduladas y laminados de papel. Los laminados de papel pueden estar basados en resinas de urea o resinas de melamina. Antes de la producción del laminado, la capa de gel se produce sobre un soporte (por ejemplo, una película). Las nuevas composiciones fotocurables también se pueden usar para fundir resinas o para incrustar artículos, por ejemplo, componentes electrónicos, etc. El curado generalmente se lleva a cabo utilizando
- 20 lámparas de mercurio de presión media, como son las convencionales en el curado con UV. Sin embargo, también hay un interés particular en las lámparas menos intensas, por ejemplo, del tipo TL 40W/03 o TL40W/05. La intensidad de estas lámparas corresponde aproximadamente a la de la luz solar. También es posible utilizar la luz solar directa para el curado. Una ventaja adicional es que la composición compuesta puede eliminarse de la fuente de luz en un estado plástico parcialmente curado y puede conformarse, teniendo lugar posteriormente un curado completo.
- 25 Las composiciones y compuestos de acuerdo con la invención pueden usarse para la producción de holografías, guías de onda, interruptores ópticos en los que se aprovecha el revelado de una diferencia en el índice de refracción entre áreas irradiadas y no irradiadas.
- 30

El uso de composiciones fotocurables para técnicas de formación de imágenes y para la producción óptica de portadores de información también es importante. En tales aplicaciones, como ya se describió anteriormente, la capa (húmeda o seca) aplicada al soporte se irradia en forma de imagen, por ejemplo, a través de una fotomáscara, con luz UV o visible, y las áreas no expuestas de la capa se eliminan mediante tratamiento con un revelador. La aplicación de la capa fotocurable al metal también se puede llevar a cabo mediante electrodeposición. Las áreas expuestas son poliméricas a través de la entrecruzamiento y, por lo tanto, son insolubles y permanecen en el soporte. La coloración adecuada produce imágenes visibles. Cuando el soporte es una capa metalizada, el metal, después de la exposición

35 y el revelado, puede ser grabado en las áreas no expuestas o reforzado por galvanoplastia. De esta manera es posible producir circuitos electrónicos y fotorresistentes.

40

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

45 Las composiciones fotocurables de la invención se pueden usar además para curar monómeros cargados, por ejemplo, acrilatos con grupos NH_4Cl , etc. usw... Tales composiciones se emplean, por ejemplo, para preparar polielektrolitos o copolímeros correspondientes.

La invención también proporciona un proceso para la fotopolimerización de compuestos monoméricos, oligoméricos o poliméricos que contienen al menos un doble enlace etilénicamente insaturado, que comprende añadir a los compuestos mencionados anteriormente al menos un compuesto fotoiniciador de fórmula (I) o al menos un compuesto fotoiniciador de la fórmula (II) como se describió anteriormente e irradiando la composición resultante con radiación electromagnética, por ejemplo luz de la longitud de onda de 200 a 600 nm o con radiación en partículas, como por ejemplo un haz de electrones o rayos X; así como el uso de una mezcla de fotoiniciador o fotoiniciador como se definió anteriormente para la fotopolimerización de compuestos monoméricos, oligoméricos o poliméricos que contienen al menos un doble enlace etilénicamente insaturado.

50

55 El objeto de la invención también es un proceso como se describe anteriormente para la preparación de pinturas y barnices pigmentados y no pigmentados, recubrimientos en polvo, tintas de impresión, por ejemplo, tintas de serigrafía, tintas para impresión por transferencia, flexográfica o de chorro de tinta, planchas de impresión, adhesivos, sellados, componentes para macetas, composiciones dentales, espumas, compuestos de moldeo, composiciones de material compuesto, recubrimientos de cables de fibra de vidrio, plantillas de serigrafía, para producir objetos tridimensionales mediante estereolitografía, y como material de grabación de imágenes, composiciones fotorresistentes, materiales

60

decolorantes, materiales decolorantes para materiales de grabación de imágenes, para materiales de grabación de imágenes usando microcápsulas.

La invención proporciona además un sustrato recubierto que está recubierto en al menos una superficie con una composición como se describe anteriormente, y una composición polimerizada o entrecruzada obtenida curando una composición polimerizable como se describe anteriormente.

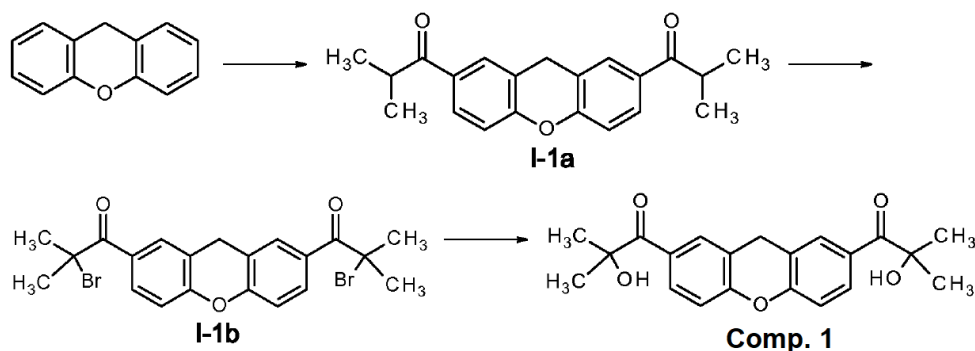
La sensibilidad de las nuevas composiciones a la radiación generalmente se extiende desde aproximadamente 190 nm a través de la región UV y hacia la región infrarroja (aproximadamente 20000 nm, en particular 1200 nm), especialmente de 190 nm a 650 nm (dependiendo de la unidad estructural del fotoiniciador, opcionalmente en combinación con un sensibilizador como se describe aquí anteriormente) y, por lo tanto, abarca un rango muy amplio. La radiación adecuada está presente, por ejemplo, en la luz solar o la luz de fuentes de luz artificial. En consecuencia, se emplea una gran cantidad de tipos muy diferentes de fuentes de luz. Tanto las fuentes puntuales como las matrices ("alfombras de lámparas") son adecuadas. Ejemplos son lámparas de arco de carbono, lámparas de arco de xenón, lámparas de mercurio de presión media, súper alta, alta y baja, posiblemente con lámparas de halogenuros metálicos (lámparas de halógeno metálico), lámparas de vapor de metal estimuladas por microondas, lámparas de excimer, fluorescentes superactínicas tubos, lámparas fluorescentes, lámparas incandescentes de argón, linternas electrónicas, lámparas de inundación fotográficas, haces de electrones y rayos X. La distancia entre la lámpara y el sustrato por exponer de acuerdo con la invención puede variar dependiendo de la aplicación prevista y el tipo y salida de la lámpara, y puede ser, por ejemplo, de 1 cm a 150 cm. También son adecuadas las fuentes de luz láser, por ejemplo, los láseres excimer, como los láseres de criptón F para exposición a 248 nm. También se pueden emplear láseres en la región visible.

Alternativamente, la radiación actínica es proporcionada por diodos emisores de luz (LED) o diodos emisores de luz orgánicos (OLED), por ejemplo, diodos emisores de luz UV (UV-LED). Dichos LED permiten el encendido y apagado instantáneo de la fuente de radiación. Además, los LED UV generalmente tienen una distribución de longitud de onda estrecha y ofrecen la posibilidad de personalizar la longitud de onda máxima y también proporcionan una conversión eficiente de energía eléctrica a radiación UV. Como se mencionó anteriormente, dependiendo de la fuente de luz utilizada, es ventajoso en muchos casos emplear un sensibilizador, como se describió anteriormente, cuyo espectro de absorción coincide lo más posible con el espectro de emisión de la fuente de radiación.

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

Ejemplos de síntesis:

Ejemplo 1: 2-hidroxi-1-[7-(2-hidroxi-2-metilpropanoil)-9H-xanteno-2-il]-2-metilpropan-1-ona (Compuesto 1)



35 Intermedio I-1a: 2-metil-1-[7-(2-metilpropanoil)-9H-xanteno-2-il]propan-1-ona

Se disuelven cloruro de isobutiroilo (26.64 g, 0.25 mol) y xanteno (18.22 g, 0.1 mol) en 100 ml de 1,2-dicloroetano y la solución se enfría a -15°C. Luego se agrega a la solución en agitación tricloruro de aluminio (33.3 g, 0.25 mol) durante 30 minutos y una temperatura entre -10 a -15°C. La mezcla naranja resultante se agita 18 horas a temperatura ambiente y luego se vierte lentamente en una mezcla agitada de 600 g de hielo, 50 ml de ácido clorhídrico al 32% y 150 ml de diclorometano. La capa orgánica se separa, se lava con 50 ml de HCl al 5%, Na₂CO₃ 1 M y agua, se seca sobre MgSO₄ y se evapora. El residuo se recristaliza en diclorometano-metanol para proporcionar 29.2 g del compuesto del título como un sólido blanco, pf 125-131°C.

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 7.83-7.81 (m, 4ArH), 7.10-7.07 (m, 2 ArH), 4.13 (s, 2H, CH₂), 3.55-3.49 (m, 2H), 1.21 (d, 12H).

Intermedio I-1b: 2-bromo-1-[7-(2-bromo-2-metil-propanoil)-9H-xanteno-2-il]-2-metil-propan-1-ona

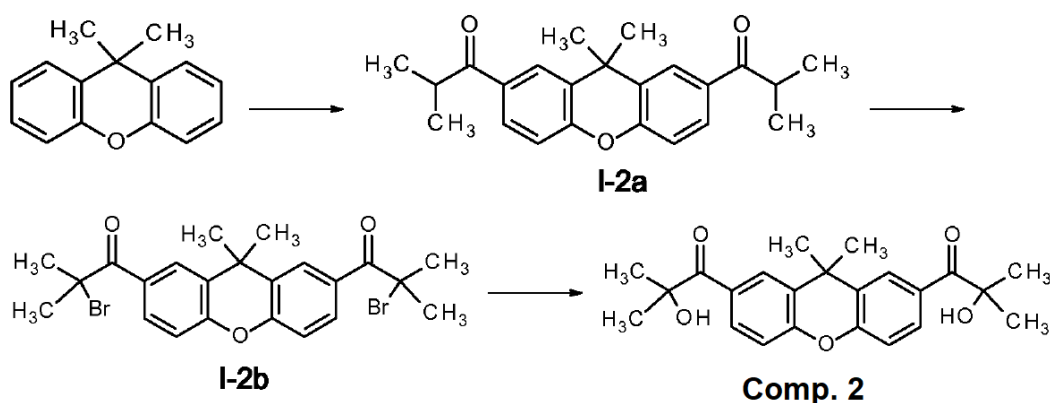
- 5 El producto intermedio I-1a (24.18 g, 0.075 mol) se disuelve en 100 ml de diclorometano y la solución se enfría a 3°C. Luego se agrega a la solución en agitación la solución de bromo (24.0 g, 0.15 mol) en 75 ml de diclorometano a una temperatura entre 3 y 5°C en 1 h. Luego se agita la mezcla durante 3 h a temperatura ambiente y luego se diluye con 200 ml de agua fría. La capa orgánica se separa, se lava con 100 ml de NaHCO₃ 1 M y agua, se seca sobre MgSO₄ y se evapora. El residuo se recristaliza en diclorometano-acetonitrilo para proporcionar 26.5 g del compuesto del título como un sólido blanco, pf 129-138°C.

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 8.15-8.10 (m, 4ArH), 7.10-7.08 (m, 2 ArH), 4.16 (s, 2H, CH₂), 2.08 (s, 12H).

Compuesto. 1:

- 10 El compuesto intermedio I-1b (8.64 g, 0.018 mol) se disuelve en 35 ml de tetrahidrofurano. Luego se agrega a esta solución la solución de NaOH (2.88 g, 0.072 mol) en 14 ml de agua. La emulsión resultante se agita vigorosamente durante 26 h a temperatura ambiente. Posteriormente se agrega diclorometano (60 ml), agua (100 ml) y HCl 1 M (40 ml). La capa orgánica se separa, se lava con agua, se seca sobre MgSO₄ y se evapora. El residuo se recristaliza en acetato de etilo para proporcionar 5.1 g del compuesto del título como un sólido blanco, pf. 159-162°C.
- 15 ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 7.98-7.94 (m, 4ArH), 7.11-7.08 (m, 2 ArH), 4.14 (s, 2H, CH₂), 4.04 (s, 2OH), 1.63 (s, 12H).

Ejemplo 2: 2-hidroxi-1-[7-(2-hidroxi-2-metil-propanoil)-9,9-dimetil-xanteno-2-il]-2-metil-propan-1-ona (Compuesto 2)



- 20 Intermedio I-2a: 1-[9,9-dimetil-7-(2-metilpropanoil)xanteno-2-il]-2-metil-propan-1-ona

El intermedio I-2a se prepara a partir de 9,9-dimetilxanteno en analogía con el intermedio I-1a con un rendimiento del 85%. Sólido blanco, pf 105-109°C.

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 8.15-8.14 (d, 2 ArH), 7.88-7.85 (dd, 2 ArH), 7.15-7.13 (d, 2 ArH), 3.61-3.54 (m, 2 H), 1.72 (s, 2 x CH₃) 1.26-1.24 (d, 12 H).

- 25 Intermedio I-2b: 2-bromo-1-[7-(2-bromo-2-metil-propanoil)-9,9-dimetil-xanteno-2-il]-2-metil-propan-1-ona

El intermedio I-2b se prepara a partir del intermedio I-2a en analogía con el intermedio I-1b con un rendimiento del 89.3%. Sólido blanco, pf. 118-130°C.

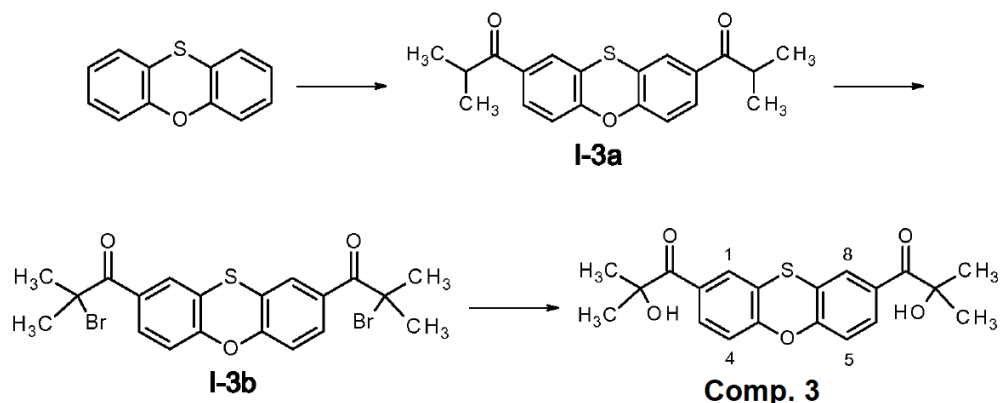
¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 8.38-8.37 (d, 2ArH), 8.19-8.16 (dd, 2 ArH), 7.14-7.11 (d, 2 ArH), 2.08 (s, 12H), 1.73 (s, 2 x CH₃).

- 30 Compuesto. 2:

El Compuesto 2 se prepara a partir del intermedio I-2b en analogía con el Comp.1 con un rendimiento del 93.2%. Sólido blanco, pf 107-119°C.

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 8.27-8.26 (d, 2 ArH), 8.01-7.99 (dd, 2 ArH), 7.14-7.12 (d, 2 ArH), 4.09 (bs, 2 x OH), 1.72 (s, 2 x CH₃), 1.66 (s, 12H).

- 35 **Ejemplo 3: 2-hidroxi-1-[8-(2-hidroxi-2-metil-propanoil)fenoxatiin-2-il]-2-metil-propan-1-ona (Compuesto 3)**



Intermedio I-3a: 2-metil-1-[8-(2-metilpropanoil)fenoxatiin-2-il] propan-1-ona

El intermedio I-3a se prepara a partir de fenoxantiina en analogía con el intermedio I-1a con un rendimiento del 77% (después de dos cristalizaciones en metanol). Sólido amarillo claro, pf. 82-92°C. Según la RMN, consta de dos regiosómeros en una proporción de aproximadamente 1:1. Los grupos isobutiroilo en estos regiosómeros están presumiblemente en las posiciones 2.7 respectivamente 2.8 del sistema de anillo de fenoxantiina.

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 7.74-6.98 (m, 6 ArH), 3.48-3.41 (m, 2 H), 1.27-1.17 (m, 12 H).

Intermedio I-3b: 2-bromo-1-[8-(2-bromo-2-metil-propanoil)fenoxatiin-2-il]-2-metil-propan-1-ona

El intermedio I-3b se prepara a partir del intermedio I-3a en analogía con el intermedio I-1b con un rendimiento del 91.5%. Sólido amarillo, pf 104-131°C. Según la RMN, consta de dos regiosómeros en una proporción de aproximadamente 1:1. Los grupos isobutiroilo en estos regiosómeros están presumiblemente en las posiciones 2.7 respectivamente 2.8 del sistema de anillo de fenoxantiina.

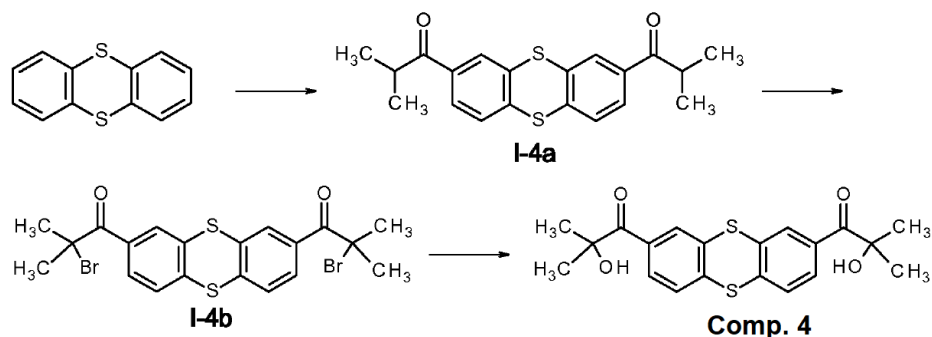
¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 8.06-7.0 (m, 6 ArH), 2.04 (s, 6 H), 2.03 (s, 6 H)

Compuesto. 3:

El Compuesto 3 se prepara a partir del intermedio I-3b en analogía con el Comp.1, Tabla 1 con un rendimiento del 78% sólido amarillo, pf. 119-125°C. Según la RMN, consta de dos regiosómeros en una proporción de aproximadamente 1:1. Los grupos isobutiroilo en estos regiosómeros están presumiblemente en las posiciones 2.7, 2.8 respectivamente del sistema de anillo de fenoxantiina.

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 7.89-7.0 (m, 6 ArH), 3.81 (s, OH), 3.79 (s, OH), 1.61 (s, 6 H), 1.60 (s, 6 H).

Ejemplo 4: 2-hidroxi-1-[8-(2-hidroxi-2-metil-propanoil)tiantren-2-il]-2-metil-propan-1-ona (Compuesto 4)



Intermedio I-4a: 2-metil-1-[8-(2-metilpropanoil)tiantren-2-il]propan-1-ona

El intermedio I-4a se prepara a partir de tiantreno en analogía al intermedio I-1a con un rendimiento del 24.5% (después de dos cristalizaciones a partir de acetonitrilo). Sólido amarillo claro, pf. 98-110°C.

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 8.01-8.00 (d, 2 ArH), 7.83-7.80 (dd, 2 ArH), 7.54-7.52 (d, 2 ArH), 3.53-3.44 (m, 2 CH), 1.21-1.19 (d, 12 H).

Intermedio I-4b: 2-bromo-1-[8-(2-bromo-2-metil-propanoil)tiantren-2-il]-2-metil-propan-1-ona

- 5 El intermedio I-4b se prepara a partir del intermedio I-4a en analogía con el intermedio I-1b con un rendimiento del 95%. Sólido amarillo, pf. 114-118°C.

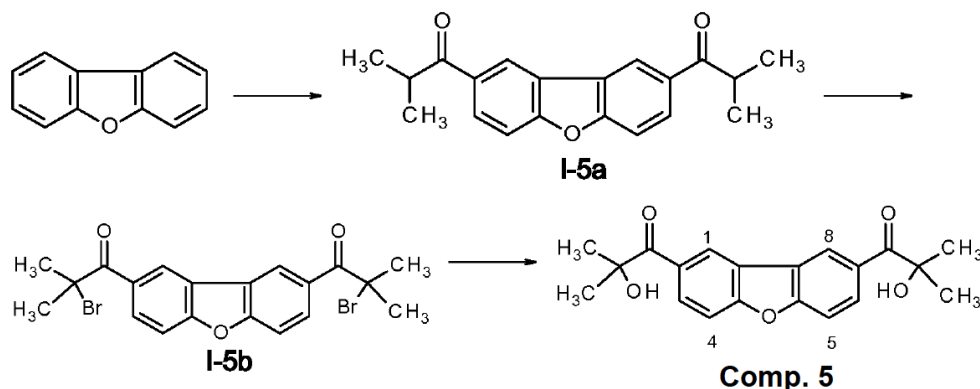
¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 8.22-8.21 (d, 2 ArH), 8.10-8.07 (dd, 2 ArH), 7.55-7.53 (d, 2 ArH), 2.03 (s, 12 H).

Compuesto. 4:

El Compuesto 4 se prepara a partir del intermedio I-4b en analogía con el Comp.1 con un rendimiento del 79%. Amarillo sólido, pf. 143-147°C.

- 10 ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 7.76-7.75 (d, 2 ArH), 7.59-7.56 (dd, 2 ArH), 7.06-7.04 (d, 2 ArH), 3.31 (s, OH), 1.10 (s, 12 H).

Ejemplo 5: 2-hidroxi-1-[8-(2-hidroxi-2-metil-propanoil)dibenzofuran-2-il]-2-metil-propan-1-ona, (Compuesto 5)



Intermedio I-5a: 2-metil-1-[8-(2-metilpropanoil)dibenzofuran-2-il]propan-1-ona

- 15 El intermedio I-5a se prepara a partir de dibenzofurano en analogía con el intermedio I-1a. El producto bruto se obtuvo con un rendimiento del 99% como un aceite viscoso de color amarillo claro.

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 8.65-8.64 (d, 2 ArH), 8.17-8.14 (dd, 2 ArH), 7.66-7.64 (d, 2 ArH), 3.71-3.63 (m, 2 CH), 1.29-1.27 (d, 12 H).

Intermedio I-5b: 2-bromo-1-[8-(2-bromo-2-metil-propanoil)dibenzofuran-2-il]-2-metil-propan-1-ona

- 20 El intermedio I-5b se prepara a partir del intermedio I-5a en analogía con el intermedio I-1b con un rendimiento del 69% (después de la cristalización en metanol). Sólido blanquecino, pf 127-160°C, pureza de aproximadamente 95% por ¹H-RMN.

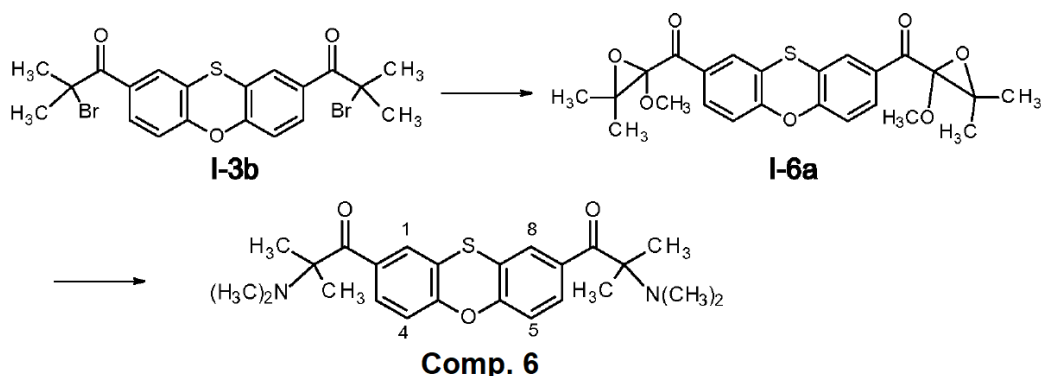
¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 8.89-8.88 (d, 2 ArH), 8.47-8.44 (dd, 2 ArH), 7.67-7.64 (d, 2 ArH), 2.14 (s, 12 H).

Compuesto. 5:

- 25 El compuesto 5 se prepara a partir del intermedio I-5b en analogía con el Comp.1 con un rendimiento del 69,5%. Sólido blanco, pf 121-148°C, pureza aproximadamente 95% por ¹H-RMN.

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 8.81-8.80 (d, 2 ArH), 8.30-8.28 (dd, 2 ArH), 7.68-7.66 (d, 2 ArH), 3.89 (bs, 2 OH), 1.74 (s, 12 H).

- 30 **Ejemplo 6: 2-(dimetilamino)-1-[8-[2-(dimetilamino)-2-metil-propanoil]fenoxatiin-2-il]-2-metil-propan-1-ona (Compuesto 6)**



Intermedio I-6a: [8-(2-metoxi-3,3-dimetil-oxirano-2-carbonil)fenoxatiin-2-il]-(2-metoxi-3,3-dimetil-oxiran-2-il)metanona

A una suspensión agitada de 2-bromo-1-[8-(2-bromo-2-metil-propanoil)fenoxatiin-2-il]-2-metil-propan-1-ona (intermedio I-3b, se añaden 24.91 g, 0.05 mol) en 150 ml de metanol a la solución de metóxido de sodio (5.94 g, 0.11 mol) en 45 ml de metanol a 0°C en 30 minutos. La mezcla se agita durante 96 ha temperatura ambiente y el metanol se evapora a presión reducida. El residuo se disuelve en 40 ml de agua y 150 ml de diclorometano, la capa orgánica se separa, se lava con 50 ml de agua, se seca sobre MgSO₄ y se evapora para proporcionar 20.8 g del compuesto del título bruto como un aceite espeso de color amarillo.

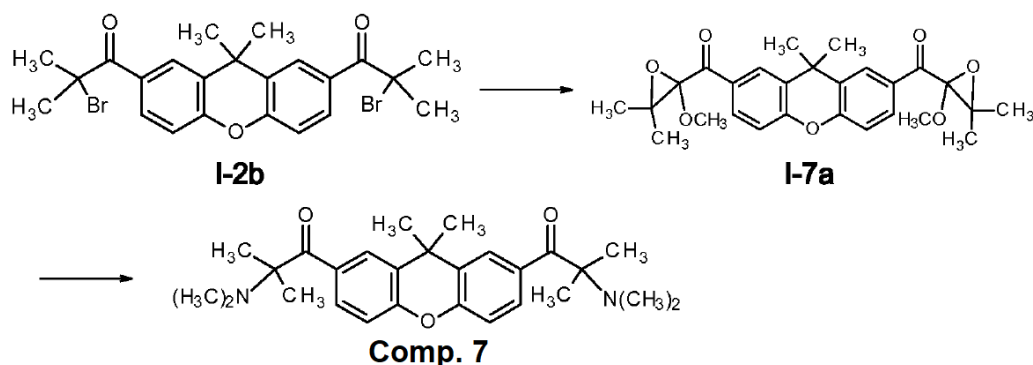
¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 7.28-7.01 (m, 6 ArH), 3.23-3.19 (bs, 2 OCH₃), 1.50 (bs, 2 x CH₃), 1.04 (bs, 2 x CH₃).

Compuesto. 6:

Un autoclave de acero de 350 ml se carga con el producto intermedio I-6a (20.35 g, aproximadamente 0.05 mol), 40 ml de xileno y dimetilamina (14.25 g de una solución al 33% en etanol, 0.104 mol). Después, el autoclave se calienta durante 20h a 130°C y luego se enfría a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se evapora y el residuo oleoso se cromatografía en gel de sílice con acetato de etilo-heptano 1:6. La fracción pura se recristaliza dos veces en metanol para proporcionar 9.22 g del compuesto del título como un sólido amarillo claro, pf. 138-147°C. Según la RMN, consta de dos regiosómeros en una proporción de aproximadamente 1:1. Los grupos dimetilamino-isobutiroilo en estos regiosómeros están presumiblemente en las posiciones 2.7 respectivamente 2.8 del sistema de anillo de fenoxantiina.

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 8.34-8.16 (m, 4 ArH), 7.10-6.97 (m, 2 ArH), 2.26 (s, 6 H, CH₃), 2.25 (s, 6H, CH₃), 1.28 (s, 6 H, CH₃), 1.27 (s, 6 H, CH₃).

Ejemplo 7: 2-(Dimetilamino)-1-[7-[2-(dimetilamino)-2-metil-propanoil]-9,9-dimetil-xanteno-2-il]-2-metil-propan-1-ona (Compuesto 7)



Intermedio I-7a: [7-(2-metoxi-3,3-dimetil-oxirano-2-carbonil)-9,9-dimetil-xanteno-2-il]-(2-metoxi-3,3-dimetil-oxiran-2-il)metanona.

El producto intermedio I-7a se prepara a partir del producto intermedio I-2b en analogía con el producto intermedio I-6a con un rendimiento del 99% (crudo) como un aceite amarillo espeso.

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 7.51-7.49 (bs, 2 ArH), 7.31-7.28 (dd, 2 ArH), 7.08-7.06 (d, 2 ArH), 3.21 (s, 2 x OCH₃), 1.67 (bs, 2 x CH₃), 1.56 (s, 2 x CH₃), 1.03 (s, 2 x CH₃).

Compuesto. 7:

El Compuesto 7 se prepara a partir del intermedio I-7a en analogía con el Comp.6, Tabla 1 con un rendimiento del 8%. Sólido blanco, pf. 152-173°C, pureza aproximadamente 95% por ¹H-RMN.

5 ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 8.72 (bs, 2 ArH), 7.52-7.50 (d, 2 ArH), 7.02-7.0 (d, 2 ArH), 2.28 (s, 4 x CH₃), 1.68 (s, 2 x CH₃), 1.28 (s, 4 x CH₃).

Ejemplos de aplicación:

Ejemplo A1: Fotocurado de una formulación de recubrimiento transparente polimerizable por radicales

Los compuestos de la invención se evalúan en una formulación de recubrimiento transparente que consiste en la siguiente mezcla:

10 20% en peso del poliéster-acrilato Laromer® PE 9079 (BASF) y

80% en peso del poliéster-acrilato modificado con amina Laromer® PO 94F (BASF).

A menos que se mencione lo contrario, cada compuesto se evalúa a un nivel de 4% en peso en esta formulación líquida de recubrimiento curable por radicales. Después de la disolución adecuada (solución transparente) del compuesto fotoiniciador, la formulación se aplica mediante la técnica de extracción con un espesor de película húmeda de 12 μm sobre un cartón blanco (100 x 150 mm). El sustrato recubierto se coloca luego sobre la cinta transportadora de un equipo de fotocurado IST-METZ GmbH (modelo "M-30-2x1-BLKU-TR-5-SS-N2-SLR") equipado con reflectores de espejo frío refrigerado por aire (CMK) y con 1 lámpara de mercurio de presión media que funciona a 200 W/cm. La calidad de la reacción de fotocurado en condiciones normales, es decir, no en atmósfera inerte, se evalúa inmediatamente después de la irradiación mediante la prueba de resistencia al frote en seco (DRR): se logra un curado satisfactorio cuando la superficie recubierta está libre de cualquier rastro después de frotar la superficie con un pañuelo de papel. La eficiencia del fotoiniciador se cuantifica por la velocidad de curado de la formulación, que se define como la velocidad máxima de la cinta (en m/min) a la que todavía se logra un curado satisfactorio (prueba DRR aprobada).

Los resultados se resumen en la Tabla 1. Se ve claramente que los compuestos de la presente invención, por ejemplo, compuestos Nr. 2 y Nr. 5, exhiben una velocidad de curado significativamente mayor que los compuestos fotoiniciadores de última generación, por ejemplo, la α-hidroxicetona monofuncional (AHK) Irgacure® 184 (BASF) y Esacure®KIP 150 (Lamberti), así como la AHK Esacure® One difuncional (Lamberti).

Tabla 1

Compuestos (% en peso)	Velocidad de curado (m/min)
Compuesto 2 (4)	105
Compuesto 5 (4)	110
Irgacure® 184 (4)	65
Esacure® KIP 150 (4)	75
Esacure® One (4)	85

Ejemplo A2: Fotocurado de una formulación de tinta flexográfica azul polimerizable por radicales

30 El fotoiniciador se evalúa en una formulación de tinta flexográfica azul como se detalla en la Tabla 2.

Tabla 2

Formulación de tinta azul flexográfica		
%en peso	Ingrediente	Nombre del producto
14.0	Acrilato de poliéster	Laromer® LR 8800 (BASF)
12.0	Acrilato de poliéster	Ebecryl® 450 (Allnex)
24.0	Acrilato de poliéster	Laromer® PO 94F (BASF)
32.3	Tetraacrilato de pentaeritritol (PPTTA, diluyente)	Laromer® PPTTA (BASF)
1.0	Agente dispersante	Efka® PX 4701 (BASF)
0.2	Agente de nivelación	Efka® 7305 (BASF)
16.0	Pigmento	Heliogen® Azul D7110F (BASF)
0.5	Cera de PE	Luwax® AF 30 Mikropulver(BASF)

A menos que se mencione lo contrario, cada compuesto se evalúa a un nivel de 5% en peso en la formulación de tinta flexográfica azul curable por radicales (es decir, 5 g del compuesto fotoiniciador + 95 g de la formulación como se describe en la Tabla 2). La tinta se aplica mediante un aplicador de tinta flexográfica de laboratorio "Prüfbau" (Prüfbau Mehrzweck Probedruckmaschine Typ MZ-2) con un espesor de película húmeda de 1.6 g/m² sobre una película de poliéster blanco (PE) recién tratado con Corona. El sustrato recubierto se coloca luego sobre la cinta transportadora de un equipo de fotocurado IST-METZ GmbH (modelo "M-30-2x1-BLKU-TR-5-SS-N2-SLR") equipado con reflectores de espejo frío refrigerado por aire (CMK) y con 1 lámpara de mercurio de presión media que funciona a 200 W/cm. El curado completo de la tinta en condiciones normales (es decir, no en atmósfera inerte) se evalúa inmediatamente después de la irradiación mediante la prueba REL (DIN EN 20105-A02 y A03): se logra un curado satisfactorio cuando la superficie recubierta está libre de cualquier traza después de frotar la superficie con un pañuelo de papel. La eficiencia del fotoiniciador se cuantifica por la velocidad de curado de la formulación, que se define como la velocidad máxima de la cinta (en m/min) a la que todavía se logra un curado satisfactorio (prueba REL).

Los resultados se resumen en la Tabla 3. Se ve claramente que los compuestos de la presente invención exhiben mayor velocidad de curado que los fotoiniciadores de última generación para tintas flexográficas, es decir, las a-aminocetonas (AAK) 2-(4-metilbencilo))-2-(dimetilamino)-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona (Irgacure® 379, BASF) y 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-(4-morfolinil)-1-propanona (Irgacure® 907, BASF), pero también que el AHK 2-hidroxi-1-[4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenilo]-2-metil-propan-1-ona difuncional (Irgacure® 127, BASF), utilizados como materiales de referencia.

Tabla 3

Compuesto (% en peso)	Velocidad de curado(m/min)
Compuesto 2 (5)	110
Irgacure® 379 (5)	80
Irgacure® 907 (5)	70
Irgacure® 127 (5)	55

Ejemplo A3: Fotocurado de una formulación de tinta flexográfica amarilla polimerizable por radicales

Teniendo en cuenta la alta eficiencia del fotoiniciador Compuesto 2 tanto en la formulación de recubrimiento transparente como en la tinta flexográfica azul, también se evalúa en la formulación de tinta flexográfica amarilla detallada en la Tabla 4.

Tabla 4

Formulación de tinta flexográfica amarilla		
% en peso	Ingrediente	Nombre del producto
13.0	Poliéter-acrilato modificado con amina	Laromer PO 94F (BASF)
11.0	Acilato de poliéster	Laromer PE 44F (BASF)
36.0	Poliéter-acrilato modificado con amina	Laromer LR 8996 (BASF)
24.5	Trimetilpropano etoxi triacrilato (TMPETOA, diluyente)	Laromer LR 8863 (BASF)
2.5	Agente dispersante	Efka® PX 4701 (BASF)
0.2	Agente de nivelación	Efka® 7305 (BASF)
12.4	Pigmento	Irgalite Yellow D1115/BAW (BASF)
0.4	Cera de PE	Luwax® AF 30 Mikropulver(BASF)

5

Cada compuesto fotoiniciador se evalúa a un nivel de 5% en peso en la formulación de tinta flexográfica amarilla curable por radicales (es decir, 5 g de PI + 95 g de formulación en la Tabla 5). La tinta se aplica mediante un aplicador de tinta flexográfica de laboratorio "Prüfbau" (Prüfbau Mehrzweck Probedruckmaschine Typ MZ-2) con un espesor de película húmeda de 1.6 g/m² sobre una película de PE blanca recién tratada con Corona. El sustrato recubierto se coloca luego sobre la cinta transportadora de un equipo de fotocurado IST-METZ GmbH (modelo "M-30-2x1-BLKU-TR-5-SS-N2-SLR") equipado con reflectores de espejo frío refrigerado por aire (CMK) y con 1 lámpara de mercurio de presión media que funciona a 200 W/cm. El curado completo de la tinta en condiciones normales, es decir, no en atmósfera inerte, se evalúa inmediatamente después de la irradiación mediante la prueba REL (DIN EN 20105-A02 y A03): se logra un curado satisfactorio cuando la superficie recubierta está libre de cualquier traza después de frotar la superficie con un pañuelo de papel. La eficiencia del fotoiniciador se cuantifica por la velocidad de curado de la formulación, que se define como la velocidad máxima de la cinta (en m/min) a la que todavía se logra un curado satisfactorio (prueba REL aprobada).

10

15

20

Los resultados se resumen en la Tabla 5. Se ve claramente que el compuesto Nr.2 de la presente invención exhibe una eficacia de curado significativamente mayor que el fotoiniciador de última generación para tintas flexográficas, es decir, la α -aminocetona 2-(4-metilbencil)-2-(dimetil-amino)-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona (Irgacure® 379, BASF).

Tabla 5

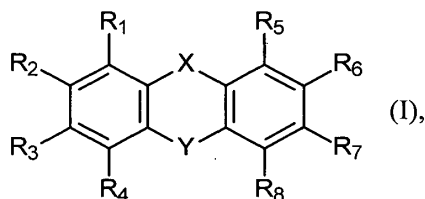
Compuesto (% en peso)	Velocidad de curado(m/min)
Compuesto 2 (5)	70
Irgacure® 379 (5)	30

REIVINDICACIONES

1. Una composición fotopolimerizable que comprende

(A) al menos un compuesto fotopolimerizable etilénicamente insaturado y

(B) al menos un compuesto fotoiniciador de fórmula (I)



5

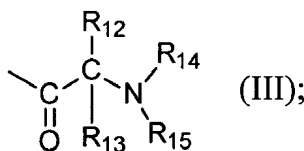
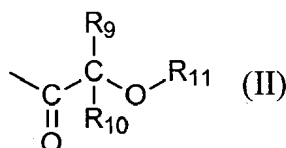
en donde

X es O, S, un enlace directo o CR₁₆R₁₇;

Y es O o S;

10

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈, independientemente uno del otro, son hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₇, fenilo, alcoxi C₁-C₄, cicloalcoxi C₅-C₇, fenoxi, alquiltio C₁-C₄, cicloalquiltio C₅-C₇, feniltio, di(alquil C₁-C₄)amino, di(cicloalquil C₅-C₇)amino, N-morfolinilo, N-piperidinilo o un grupo de fórmula (II) o (III)



con la condición de que

ya sea

15

(i) uno de R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ u R₈ es un grupo de fórmula (II) o (III); o

(ii) uno de R₁, R₂, R₃ o R₄ es un grupo de fórmula (II) o (III) y uno de R₅, R₆, R₇ u R₈ es un grupo de fórmula (II) o (III);

R₉ y R₁₀ independientemente uno del otro son alquilo C₁-C₄ o junto con el átomo C al que están unidos forman un anillo carbocíclico de 5 miembros, 6 miembros o 7 miembros;

R₁₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₇, 2-tetrahidropiranilo o Si (alquilo C₁-C₄)₃;

20

R₁₂ y R₁₃ independientemente uno del otro son alquilo C₁-C₄, alqueno C₂-C₁₂, fenilo-alquilo C₁-C₄, fenilo-alquilo C₁-C₄ que está sustituido con alquilo C₁-C₄, o R₁₂ y R₁₃ junto con el átomo C al que están unidos forman un anillo carbocíclico de 5 miembros, 6 miembros o 7 miembros;

25

R₁₄ y R₁₅ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₇, o junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 5 miembros, 6 miembros o 7 miembros, que puede contener heteroátomos adicionales O, S o N;

R₁₆ y R₁₇ independientemente entre sí son hidrógeno, alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₅-C₇, fenilo-alquilo C₁-C₄, fenilo o, junto con el átomo C al que están unidos, forman un anillo de 5 miembros, 6 miembros o 7 miembros;

con la condición de que

30

(1) los compuestos en los que R₂ es un grupo de fórmula (III) y R₁₄ y R₁₅ junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 6 miembros, que contiene un heteroátomo adicional O, X es un enlace directo e Y es O; y

(2) los compuestos en los que R₂ es un grupo de fórmula (III) y R₁₄ y R₁₅ junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 6 miembros, que contiene un heteroátomo adicional O y X e Y son S; y

(3) los compuestos en los que R₇ es un grupo de fórmula (III) y R₁₄ y R₁₅ junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 6 miembros, que contiene un heteroátomo adicional O y X e Y son S;

35

están excluidos.

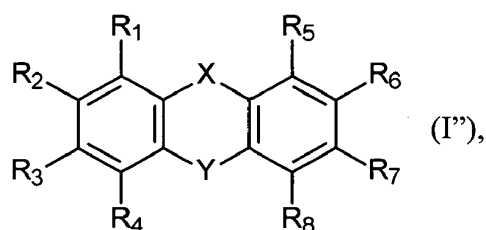
2. Una composición fotopolimerizable de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el compuesto fotoiniciador de fórmula (I)
- uno de R₁, R₂, R₃ o R₄ o uno de R₅, R₆, R₇ o R₈ es un grupo de la fórmula (II) o (III).
- 5 3. Una composición fotopolimerizable de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en el compuesto fotoiniciador de fórmula (I)
- uno de R₁, R₂, R₃ o R₄ y uno de R₅, R₆, R₇ o R₈ es un grupo de fórmula (II) o (III).
4. Una composición fotopolimerizable de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en el compuesto fotoiniciador de fórmula (I)
- 10 uno de R₁, R₂, R₃ o R₄ y uno de R₅, R₆, R₇ o R₈ es un grupo de la fórmula (II); o uno de R₁, R₂, R₃ o R₄ y uno de R₅, R₆, R₇ o R₈ es un grupo de la fórmula (III).
5. Una composición fotopolimerizable de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en el compuesto fotoiniciador de fórmula (I)
- X es S, un enlace directo o CR₁₆R₁₇;
- Y es O o S;
- 15 R₁, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₈ son hidrógeno;
- R₂ y R₇ son un grupo de la fórmula (II) o (III);
- R₉ y R₁₀ son alquilo C₁-C₄, en particular metilo;
- R₁₁ es hidrógeno;
- R₁₂ y R₁₃ son alquilo C₁-C₄, en particular metilo;
- 20 R₁₄ y R₁₅ son alquilo C₁-C₄, en particular metilo; y
- R₁₆ y R₁₇ son hidrógeno o alquilo C₁-C₈, en particular metilo.
6. Una composición fotopolimerizable de acuerdo con la reivindicación 1, que adicionalmente al componente (B) comprende
- (x) al menos un fotoiniciador adicional (C);
- 25 (xi) al menos un coiniador adicional (D);
- (xii) al menos otro aditivo (D); o
- (xii) una combinación de (x) y (xi) o una combinación de (x) y (xii) o una combinación de (x) y (xi) y (xii).
7. Una composición fotopolimerizable de acuerdo la reivindicación 1, que comprende del 0.05 al 15% en peso, preferiblemente del 0.1 al 10% en peso, del compuesto fotoiniciador de fórmula (I) basado en la composición total.
- 30 8. Un proceso para la fotopolimerización de compuestos monoméricos, oligoméricos o poliméricos que contienen al menos un doble enlace etilénicamente insaturado, que comprende agregar a los compuestos monoméricos, oligoméricos o poliméricos al menos un compuesto fotoiniciador de la fórmula (I) como se define en la reivindicación 1 o al menos un compuesto fotoiniciador de la fórmula (I') como se define en la reivindicación 14 e irradiando la composición resultante con radiación electromagnética o en partículas.
- 35 9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8 para la preparación de pinturas y barnices pigmentados y no pigmentados, recubrimientos en polvo, tintas de impresión, por ejemplo, tintas de serigrafía, tintas para impresión por transferencia, flexográfica o de chorro de tinta, planchas de impresión, adhesivos, sellados, componentes para macetas, composiciones dentales, espumas, compuestos de moldeo, composiciones de materail compuesto, recubrimientos de cables de fibra de vidrio, plantillas de serigrafía, para producir objetos tridimensionales mediante
- 40 estereolitografía, y como material de grabación de imágenes, composiciones fotorresistentes, materiales decolorantes, materiales decolorantes para materiales de grabación de imágenes, para materiales de grabación de imágenes usando microcápsulas.
10. Uso de un compuesto fotoiniciador de fórmula (I) como se define en la reivindicación 1 o un compuesto fotoiniciador de fórmula (I') como se define en la reivindicación 14 para la fotopolimerización de compuestos monoméricos,
- 45 oligoméricos o poliméricos que contienen al menos un doble enlace etilénicamente insaturado.

11. Uso de una composición polimerizable fotopolimerizable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7 para producir pinturas y barnices pigmentados y no pigmentados, recubrimientos en polvo, tintas de impresión, por ejemplo, tintas de serigrafía, tintas para impresión por transferencia, flexográfica o de chorro de tinta, planchas de impresión, adhesivos, sellados, componentes para macetas, composiciones dentales, espumas, compuestos de moldeo, composiciones compuestas, recubrimientos de cables de fibra de vidrio, plantillas de serigrafía, para producir objetos tridimensionales mediante estereolitografía, y como material de grabación de imágenes, composiciones fotorresistentes, materiales decolorantes, materiales decolorantes para materiales de grabación de imágenes, para materiales de grabación de imágenes usando microcápsulas.

12. Un sustrato recubierto recubierto en al menos una superficie con una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7.

13. Una composición polimerizada o entrecruzada obtenida curando una composición polimerizable según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7.

14. Compuesto de la fórmula (I'')

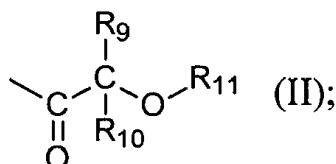


en donde

X es O, S, un enlace directo o CR₁₆R₁₇;

Y es O o S;

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈, independientemente uno del otro, son hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₇, fenilo, alcoxi C₁-C₄, cicloalcoxi C₅-C₇, fenoxi, alquiltio C₁-C₄, cicloalquiltio C₅-C₇, feniltio, di(alquil C₁-C₄)amino, di(cicloalquil C₅-C₇)amino, N-morfolinilo, N-piperidinilo o un grupo de fórmula (II)



con la condición de que

(i) uno de R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ o R₈ es un grupo de fórmula (II);

o

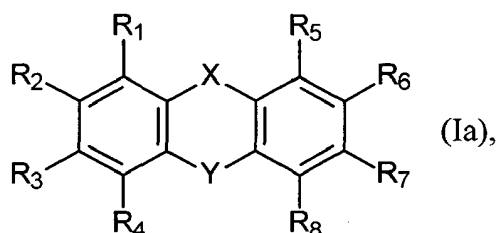
(ii) uno de R₁, R₂, R₃ o R₄ es un grupo de fórmula (II) y uno de R₅, R₆, R₇ o R₈ es un grupo de fórmula (II);

R₉ y R₁₀ independientemente uno del otro son alquilo C₁-C₄ o junto con el átomo C al que están unidos forman un anillo carbocíclico de 5 miembros, 6 miembros o 7 miembros;

R₁₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₇, 2-tetrahidropiranilo o Si(alquilo C₁-C₄)₃

15. Proceso para la preparación de un compuesto de fórmula (I'') por

1 Acilación de Friedel-Crafts de un compuesto de arilo policíclico



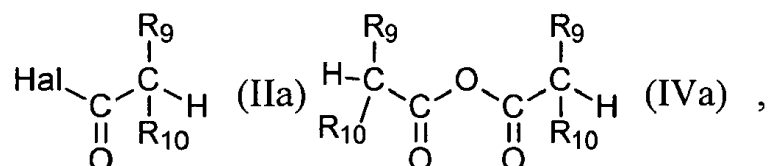
en donde

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈, independientemente uno del otro, son hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₇, fenilo, alcoxi C₁-C₄, cicloalcoxi C₅-C₇, fenoxi, alquiltio C₁-C₄, cicloalquiltio C₅-C₇, feniltio, di(alquilo C₁-C₄)amino, di(cicloalquilo C₅-C₇)amino, N-morfolinilo, N-piperidinilo,

5 con la condición de que al menos uno de R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ sea hidrógeno; y

X e Y son como se definen en la reivindicación 14;

con un compuesto halogenuro (IIa) o un compuesto anhídrido (IVa)



en donde

10 R₉ y R₁₀ son como se definen en la reivindicación 14; y

Hal es un halogenuro, preferiblemente cloruro;

2 halogenación posterior, en particular bromación, del aducto Friedel-Crafts resultante;

3 hidrólisis del intermedio halogenado para dar el correspondiente compuesto de α-hidroxicetona de la fórmula (I") como se define en la reivindicación 14.