

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 524**

51 Int. Cl.:

C07F 7/18	(2006.01)	B01J 35/00	(2006.01)
C08J 3/28	(2006.01)		
C08G 77/04	(2006.01)		
C08F 2/50	(2006.01)		
C08F 2/46	(2006.01)		
C08F 120/68	(2006.01)		
C08G 77/14	(2006.01)		
C09J 133/14	(2006.01)		
C08L 83/04	(2006.01)		
C08L 83/06	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.08.2014 PCT/CN2014/085538**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2016 WO16029439**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2014 E 14900930 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020 EP 3186263**

54 Título: **Fotoiniciador modificado con organosilicio y composición adhesiva fotocurable del mismo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.02.2021

73 Titular/es:
HENKEL AG & CO. KGAA (50.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE y
HENKEL IP & HOLDING GMBH (50.0%)

72 Inventor/es:
WU, HAO;
LI, ZHIMING PASING;
LI, JINYOU;
LU, ZHIXIANG;
LU, ZHENG;
ZHANG, YONG y
ZHANG, XINGANG

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 805 524 T3

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

DESCRIPCIÓN

Fotoiniciador modificado con organosilicio y composición adhesiva fotocurable del mismo

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un fotoiniciador modificado con organosilicio y una composición adhesiva fotocurable que comprende el mismo.

10 Antecedentes

Los adhesivos utilizados para aplicaciones de visualización ópticamente transparentes, por ejemplo, adhesivos aplicados o laminados sobre un sustrato de pantalla transparente en un conjunto electrónico, deben poseer las propiedades de resistencia a la radiación UV, resistencia térmica, resistencia a la hidrólisis, anti-amarilleamiento y baja turbidez. Además, el fotoiniciador que inicia una reacción de fotocurado en la composición adhesiva fotocurable bajo exposición a radiación electromagnética, debe poseer una buena compatibilidad con los otros componentes en la composición y tener suficiente actividad para iniciar la polimerización por radicales. En la actualidad, los polímeros de silicona tales como los organopolisiloxanos se usan ampliamente como parte de la composición adhesiva fotocurable. Sin embargo, los fotoiniciadores disponibles en el mercado no son lo suficientemente compatibles o miscibles con el sistema de silicona. Además, muchos fotoiniciadores disponibles en el mercado no son estables durante o después de la reacción de fotopolimerización por radicales y causan problemas tales como turbidez y amarilleo del adhesivo curado que son inaceptables, especialmente en la aplicación de pantalla ópticamente transparente.

25 El documento WO2014086000 divulga compuestos de silicona utilizados como fotoiniciadores y/o fotosensibilizadores para realizar la polimerización por radicales libres de resina de organopolisiloxano o silicona fotopolimerizable.

30 El documento US 4.273.907 A divulga un fotoiniciador basado en benzoína modificado con organopolisiloxano. En cuanto a aplicaciones prácticas, cabe mencionar que tales derivados de benzoína solo son almacenables durante un tiempo limitado a temperatura ambiente. Tales derivados tienden a amarillarse cuando se exponen a radiación térmica y/o UV.

35 El documento US 4.536.265 A divulga un fotoiniciador basado en acetofenona modificado con siloxano. Tal fotoiniciador basado en acetofenona también tiene tendencia a amarillarse y, por lo tanto, no es adecuado para su uso en aplicaciones de visualización ópticamente transparentes.

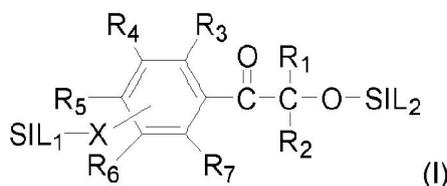
40 El documento US 5.776.658 A divulga un fotoiniciador modificado con siloxano y una mezcla fotosensible. Se prepara a partir de benzoína o α -hidroxialquilfenonas con viniltrimetoxisilano en presencia de $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ como catalizador. Se informa que el fotoiniciador y la mezcla fotosensible son hidrolíticamente estables. Sin embargo, el catalizador de Ru es costoso y el vinilsiloxano alquila el núcleo aromático que está en posición orto respecto al grupo carbonilo. La posición para no está ocupada y podría oxidarse, dando lugar a amarillamiento cuando se expone a la radiación UV.

45 El documento EP 1072326 A2 divulga un fotoiniciador de tipo α -hidroxialquilfenonas que contienen siloxano. Los fotoiniciadores reportados en la solicitud de patente tienen una estructura de fenil éter. Tal estructura es inestable bajo radiación UV y condiciones térmicas. El enlace de éter se degradará a la estructura de fenol en condiciones difíciles y la estructura de fenol finalmente se transformará en quinonoides que tienen un color profundo y son inaceptables para su uso en una aplicación de pantalla ópticamente transparente.

50 Por tanto, el objetivo de la presente invención es desarrollar un fotoiniciador modificado con organosilicio que pueda superar al menos uno de estos desafíos. Estos problemas son resueltos por los fotoiniciadores descritos.

Sumario de la invención

55 Un aspecto divulga un fotoiniciador modificado con organosilicio representado por la siguiente fórmula (I):



60 en donde,

cada uno de R₁ y R₂ se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₈, cicloalquilo C₅-C₈, aril-alquilo C₁-C₃;

uno de R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ es SIL1-X, y cada uno de los otros se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₈, cicloalquilo C₅-C₈, aril alquilo C₁-C₃ y halógeno;

X es un enlace directo o alquileo C₁-C₁₂; y

cada uno de SIL1 y SIL2 está representado independientemente por la fórmula -SiR₈R₉R₁₀ o la fórmula (R'¹SiO_{3/2})_a(R''²SiO_{2/2})_b(R'''³SiO_{1/2})_c, en donde

R₈, cada uno de R₉ y R₁₀ se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₈, cicloalquilo C₅-C₈, arilo y aril alquilo C₁-C₃,

cada uno de R', R'' y R''' se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₈, cicloalquilo C₅-C₈ y fenil alquilo C₁-C₃, y

a, b y c son números que satisfacen a ≥ 0, b ≥ 0, c > 0, la relación de a a c es de 0 a 100, y la relación de b a c es de 0 a 100.

Otro aspecto divulga una composición fotocurable que comprende el fotoiniciador modificado con organosilicio definido anteriormente.

Otro aspecto divulga el uso de la composición fotocurable curable definida anteriormente para unir o laminar diversos sustratos y, especialmente en el ensamblaje de componentes ópticos, o para unir o laminar entre sustratos ópticamente transparentes o entre un sustrato ópticamente transparente y un sustrato opaco.

Otro aspecto divulga un sustrato revestido que está revestido en al menos una superficie con la composición fotocurable definida anteriormente.

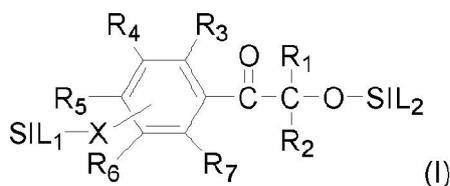
Otro aspecto divulga productos de reacción curados de la composición fotocurable definida anteriormente.

Otras características y aspectos de la materia objeto se exponen con mayor detalle a continuación.

Descripción detallada

Un experto en la materia debe entender que la presente discusión es una descripción de realizaciones ejemplares solamente, y no pretende limitar los aspectos más amplios de la presente invención.

En un aspecto, la presente divulgación se dirige, en general, a un fotoiniciador modificado con organosilicio representado por la fórmula general (I):



cada uno de R₁ y R₂ se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₈, cicloalquilo C₅-C₈, aril alquilo C₁-C₃.

Uno de R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ es SIL1-X, y cada uno de los otros se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₈, cicloalquilo C₅-C₈, aril alquilo C₁-C₃ y halógeno.

X es un enlace directo o alquileo C₁-C₁₂.

Cada uno de SIL1 y SIL2 está representado, independientemente, por la fórmula -SiR₈R₉R₁₀ o por la fórmula (R'¹SiO_{3/2}), (R''²SiO_{2/2})_b(R'''³SiO_{1/2})_c.

R₈, cada uno de R₉ y R₁₀ se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₈, cicloalquilo C₅-C₈, arilo y aril alquilo C₁-C₃.

cada uno de R', R'' y R''' se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₈, cicloalquilo C₅-C₈ y fenil alquilo C₁-C₃.

a, b y c son números que satisfacen a ≥ 0, b ≥ 0, c > 0, la relación de a a c es de 0 a 100, y la relación de b a c es de 0 a 100.

Como se usa en el presente documento, alquilo C₁-C₂₀ se refiere a un resto lineal o ramificado que contiene solo

enlaces sencillos entre átomos de carbono en el resto e incluye, por ejemplo, alquilo C₁-C₁₈, C₁-C₁₂, C₁-C₁₀, C₁-C₈, C₁-C₆ o C₁-C₄. Son ejemplos de los mismos metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, *terc*-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, 2,4,4-trimetil-pentilo, 2-etilhexilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, hexadecilo, octadecilo y eicosilo.

5 Como se usa en el presente documento, halógeno se refiere a flúor, cloro, bromo o yodo, por ejemplo flúor, cloro o bromo, especialmente cloro o flúor.

10 Como se usa en el presente documento, alquileo C₁-C₁₂ se refiere a grupos de anclaje divalentes, que forman enlaces para conectar fragmentos moleculares a través de sus átomos de carbono terminales y que incluyen, por ejemplo, metileno (-CH₂-), etileno (-CH₂CH₂-), n-propileno (-CH₂CH₂CH₂-), isopropileno, n-butileno, sec-butileno, isobutileno, *terc*-butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno, undecileno o dodecileno.

15 Como se usa en el presente documento, cicloalquilo C₅-C₈ se refiere a alquilo lineal o ramificado que contiene al menos un anillo, por ejemplo ciclopentilo, metilciclopentilo, ciclohexilo, metil o dimetilciclohexilo o ciclooctilo, especialmente ciclopentilo y ciclohexilo.

20 Como se usa en el presente documento, alqueno C₂-C₈ se refiere a mono o poliinsaturado y lineal o ramificado, y es, por ejemplo, alqueno C₂-C₆ o C₂-C₄. Son ejemplos de los mismos alilo, metalilo, 1,1-dimetilalilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 1,3-pentadienilo, 1-hexenilo y 1-octenilo, especialmente alilo. R₁ y R₂ como alqueno C₂-C₈ son, por ejemplo, alqueno C₂-C₆, especialmente alqueno C₂-C₄.

25 Como se usa en el presente documento, arilo se refiere a un grupo carbocíclico aromático insaturado de 6 a 20 átomos de carbono que tiene un solo anillo (por ejemplo, fenilo) o múltiples anillos condensados (fusionados), en donde al menos un anillo es aromático (p. ej., naftilo, dihidrofenantrenilo, fluorenilo o antrilo). Los arilos preferidos incluyen fenilo, naftilo y similares. Como se usa en el presente documento, aril alquilo C₁-C₃ se refiere a, por ejemplo, bencilo, feniletilo, α-metilbencilo o α,α-dimetilbencilo, especialmente bencilo.

30 Los grupos anteriores pueden estar adicionalmente sustituidos o no sustituidos. Cuando están sustituidos, los átomos de hidrógeno se reemplazan por grupos sustituyentes que son uno o más grupos seleccionados independientemente de alquilo, alqueno, alquinilo, cicloalquilo, cicloalqueno, cicloalquinilo, arilo, heteroarilo, heteroalíclico, aralquilo, heteroaralquilo, (heteroalíclico)alquilo, hidroxilo, hidroxilo protegido, alcoxi, ariloxi, acilo, éster, mercapto, alquiltio, ariltio, ciano, halógeno, carbonilo, tiocarbonilo, O-carbamilo, N-carbamilo, O-tiocarbamilo, N-tiocarbamilo, C-amido, N-amido, S-sulfonamido, N-sulfonamido, C-carboxi, C-carboxi protegido, O-carboxi, isocianato, tiocianato, isotiocianato, nitro, sililo, sulfenilo, sulfinilo, sulfonilo, haloalquilo, haloalcoxi, trihalometanosulfonilo, trihalometanosulfonamido y amino, incluyendo grupos amino mono y disustituidos, y los derivados protegidos de los mismos. En el caso de que un arilo esté sustituido, los sustituyentes en un grupo arilo pueden formar un anillo no aromático fusionado con el grupo arilo, incluyendo un cicloalquilo, cicloalqueno, cicloalquinilo y heterocíclico.

40 Como se usa en el presente documento, la estructura de (R'¹SiO_{3/2})_a(R''²SiO_{2/2})_b(R'''³SiO_{1/2})_c puede identificarse con referencia a ciertas unidades contenidas en una estructura de siloxano. Estas unidades han sido designadas como unidades M, D y T, que representan, respectivamente, unidades con las fórmulas empíricas R'¹SiO_{3/2}, R''²SiO_{2/2} y R'''³SiO_{1/2}, en donde cada uno de R, R'' y R''' representa un sustituyente monovalente como se ha definido anteriormente. Las designaciones de letra M, D, T, se refieren, respectivamente, al hecho de que la unidad es monofuncional, difuncional o trifuncional. Las unidades de M, D y T están dispuestas aleatoriamente o en bloques. Por ejemplo, bloques de unidades de M, D y T pueden seguirse unos a otros, pero las unidades individuales también pueden estar vinculadas en una distribución aleatoria, dependiendo del siloxano utilizado durante la preparación.

50 En una realización, cada uno de R₁ y R₂ se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₈, cicloalquilo C₅-C₈, arilo, aril alquilo C₁-C₃. En una realización particular, R₁ y R₂ son alquilo C₁-C₈, especialmente alquilo C₁-C₆, preferentemente alquilo C₁-C₄, tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo o *terc*-butilo, especialmente metilo.

55 En otra realización, R₅ es SIL1-X, y cada uno de R₃, R₄, R₆ y R₇ son hidrógeno o alquilo C₁-C₈, preferentemente hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, *terc*-butilo, hexilo u octilo, especialmente hidrógeno.

60 En otra realización más, SIL1 y/o SIL2 es un radical sililo representado por la fórmula -SiR₈R₉R₁₀ donde cada uno de R₈, R₉ y R₁₀ se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₈, cicloalquilo C₅-C₈, arilo y aril alquilo C₁-C₃. En una realización particular, cada uno de R₈, R₉ y R₁₀ es independientemente alquilo C₁-C₈, especialmente alquilo C₁-C₆, preferentemente alquilo C₁-C₄, tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, *terc*-butilo, o fenilo o bencilo, especialmente metilo o bencilo. Preferentemente, SIL1 y/o SIL2 se selecciona del grupo que consiste en trimetilsililo (TMS), dimetilfenilsililo, dimetilfeniletilsililo y tri-n-propilsililo. En una realización particular, cada uno de R₈, R₉ y R₁₀ es independientemente metilo, y SIL1 y/o SIL2 corresponde a trimetilsililo (TMS). En otra realización particular, cada uno de R₈ y R₉ es independientemente metilo, R₁₀ es fenilo y, por lo tanto, SIL1 y/o SIL2 corresponde a dimetilfenilsililo. En otra realización particular más, cada uno de R₈ y R₉ es

independientemente metilo, R₁₀ es feniletilo y, por lo tanto, SIL1 y/o SIL2 corresponde a dimetilfeniletilsililo. En otra realización particular más, R₃, R₉ y R₁₀ son n-propilo y, por lo tanto, SIL1 corresponde a tri-n-propilsililo.

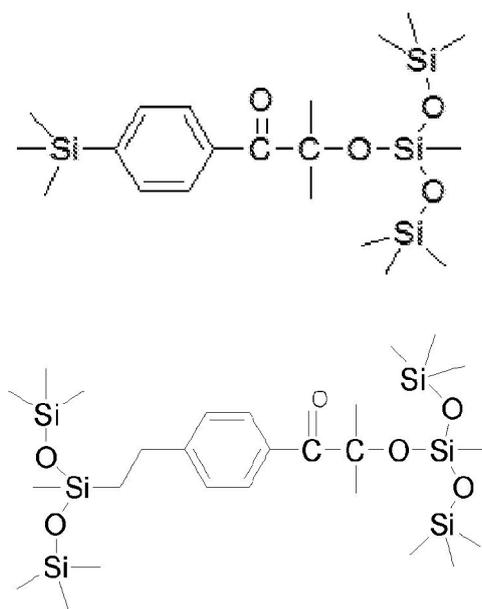
5 En otra realización más, SIL1 y/o SIL2, cada uno independientemente, son radicales siloxilo representados por la fórmula general (R'SiO_{3/2})_a(R''SiO_{2/2})_b(R'''SiO_{1/2})_c, donde cada uno de R', R'' y R''' se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₈, cicloalquilo C₅-C₈ y fenil alquilo C₁-C₃, especialmente alquilo C₁-C₈, preferentemente alquilo C₁-C₆, más preferentemente alquilo C₁-C₄, tal como metilo, etilo, n-propilo o n-butilo, especialmente metilo; a, b y c son números que satisfacen a ≥ 0, preferentemente 0 ≤ a ≤ 5000, más preferentemente 0 ≤ a ≤ 1000; b ≥ 0, preferentemente 0 ≤ b ≤ 10000, más preferentemente 0 ≤ b ≤ 1000; c > 0, preferentemente 1 ≤ c ≤ 5000, más preferentemente 1 ≤ c ≤ 1000; la relación de a a c es de 0 a 100, preferentemente de 0 a 50, más preferentemente de 0 a 30; y la relación de b a c es de 0 a 100, preferentemente de 0 a 80, más preferentemente de 0 a 60. En una realización particular, cada uno de R', R'' y R''' es metilo, y a = 0, b = 1 y c = 2 y, en consecuencia, el radical siloxilo corresponde a 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxilo. En otra realización particular, cada uno de R', R'' y R''' es metilo, y a = 0, b = 1 y c = 3 y, en consecuencia, el radical siloxilo corresponde a 1,1,1,5,5,5,7,7,7-nonametiltetrasiloxilo.

20 En otra realización más, el grupo de enlace X es un enlace directo o alqueno C₁-C₁₂, especialmente alqueno C₁-C₈, preferentemente alqueno C₁-C₆, más preferentemente alqueno C₁-C₄, tal como metileno, etileno, n-propileno, isopropileno, n-butileno, isobutileno, o *tert*-butileno, especialmente un enlace directo, metileno, etileno o n-propileno.

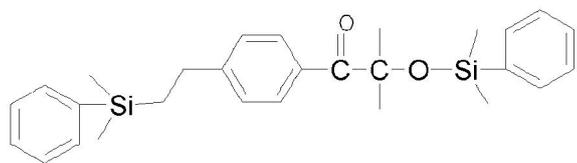
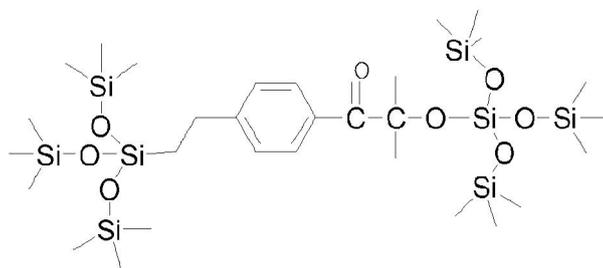
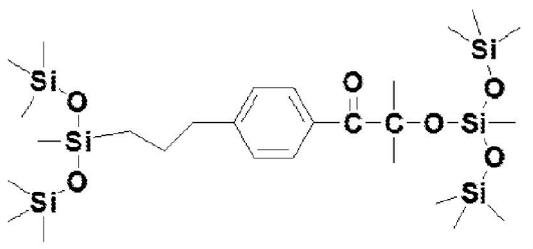
Se prefieren especialmente los siguientes compuestos:

- compuesto de fórmula (1), en donde R₁ y R₂ son metilo, R₅ es SIL1-X-, en el que SIL1 es trimetilsililo y X es un enlace directo, R₃, R₄, R₆ y R₇ son hidrógeno y SIL2 es 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxilo;
- 25 - compuesto de fórmula (1), en donde R₁ y R₂ son metilo, R₅ es SIL1-X-, en el que SIL1 es 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxilo y X es etileno, R₃, R₄, R₆ y R₇ son hidrógeno y SIL2 es 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxilo;
- compuesto de fórmula (1), en donde R₁ y R₂ son metilo, R₅ es SIL1-X-, en el que SIL1 es 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxilo y X es n-propileno, R₃, R₄, R₆ y R₇ son hidrógeno, X es n-propilo y SIL2 es 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxilo;
- 30 - compuesto de fórmula (1), en donde R₁ y R₂ son metilo, R₅ es SIL1-X-, en el que SIL1 es 1,1,1,3,5,5,5,7,7,7-nonametiltetrasiloxilo y X es etileno, R₃, R₄, R₆ y R₇ son hidrógeno y SIL2 es 1,1,1,3,5,5,5,7,7,7-nonametiltetrasiloxilo;
- compuesto de fórmula (1), en donde R₁ y R₂ son metilo, R₅ es SIL1-X-, en el que SIL1 es dimetilfenilsilano y X es etileno, R₃, R₄, R₆ y R₇ son hidrógeno y SIL2 es dimetilfenilsilano;
- 35 - compuesto de fórmula (1), en donde R₁ y R₂ son metilo, R₅ es SIL1-X-, en el que SIL1 es dimetilbencilsilano y X es etileno, R₃, R₄, R₆ y R₇ son hidrógeno y SIL2 es dimetilbencilsilano;
- compuesto de fórmula (1), en donde R₁ y R₂ son metilo, R₅ es SIL1-X-, en el que SIL1 es tri-n-propilsilano y X es etileno, R₃, R₄, R₆ y R₇ son hidrógeno y SIL2 es tri-n-propilsilano;

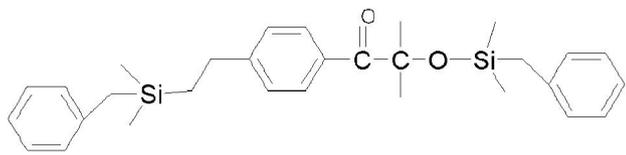
40 Los siguientes compuestos específicos son de especial interés como fotoiniciadores modificados con organosilicio:



45

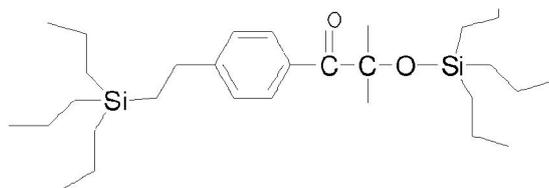


5



10

y



15

20

El fotoiniciador modificado con organosilicio divulgado puede prepararse por métodos conocidos por el experto en la materia. Normalmente, el método de preparación incluye tres etapas: reacción de sustitución nucleofílica o etapa de reacción de hidrosililación, etapa de reacción de adición nucleofílica y etapa de reacción de deshidrogenación como se muestra en los ejemplos. Se divulgan procesos adecuados, por ejemplo, en el documento PCT/CN2012/085935. Otro aspecto está dirigido a una composición fotocurable que comprende el fotoiniciador modificado con organosilicio como se ha definido anteriormente. En particular, la composición fotocurable comprende: (A) al menos un compuesto fopolimerizable por radicales libres etilénicamente insaturado; y (B) al menos un fotoiniciador modificado con organosilicio definido anteriormente.

25

El componente (A) puede contener uno o más dobles enlaces olefínicos. No hay limitación para el componente (A), y los ejemplos del componente (A) y otros componentes opcionales o aditivos se pueden encontrar, por ejemplo, en el documento US 6376568 B1. En una realización, el componente (A) puede ser al menos un organopolisiloxano o resina de silicona fopolimerizable, preferentemente un (met)acriloxisiloxano. La cantidad de fotoiniciadores modificados con organosilicio definidos anteriormente utilizados en la composición no está limitada, pero por ejemplo está dentro del intervalo de 0,1 a 30 % en peso, preferentemente de 0,2 a 15 % en peso, basado en el peso total de la composición.

30

Otro aspecto se refiere al uso de la composición fotocurable definida anteriormente. La composición fotocurable posee una excelente turbidez y amarilleo y, por lo tanto, es adecuada para unir o laminar diversos sustratos, y especialmente en el ensamblaje de componentes ópticos, o para unir o laminar entre sustratos ópticamente

transparentes o entre un sustrato ópticamente transparente y un sustrato opaco. La presente invención puede entenderse mejor con referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplos

5

Abreviatura:

Et₂O: éter etílico

n-BuLi: n-butil litio

10

TMSCl: cloruro de trimetilsililo

THF: tetrahidrofurano

TLC: cromatografía de capa fina

TMS: trimetilsililo

15

(TMSO)₂MeSiH: 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano

Ejemplo 1:

Síntesis del fotoiniciador PI-1

20

El fotoiniciador PI-1 se sintetizó de acuerdo con el Esquema 1 como se muestra a continuación. En un matraz de 500 ml equipado con un termómetro, dispositivo de enfriamiento y embudo de goteo, 1,4-dibromobenceno (23,6 g, 100 mmol) en 200 ml de Et₂O se trató con n-BuLi (41,7 ml, 2,4 M en THF) a -78 °C, y luego la reacción se interrumpió con TMSCl (5,2 ml, 40 mmol) a -78 °C y se obtuvo como un aceite IM-1 (22 g, rendimiento del 96 %).

25

El ácido 2-hidroxi-2-metilpropanoico (10,41 g, 100 mmol) y pirrolidina (28,4 g, 400 mmol) se acoplaron en presencia de SOCl₂ (14,3 g 120 mmol) en 120 ml de tolueno y 120 ml de THF a de -15 °C a -5 °C durante 6 h, y se obtuvieron 11 g de B-1 con un rendimiento del 70 %.

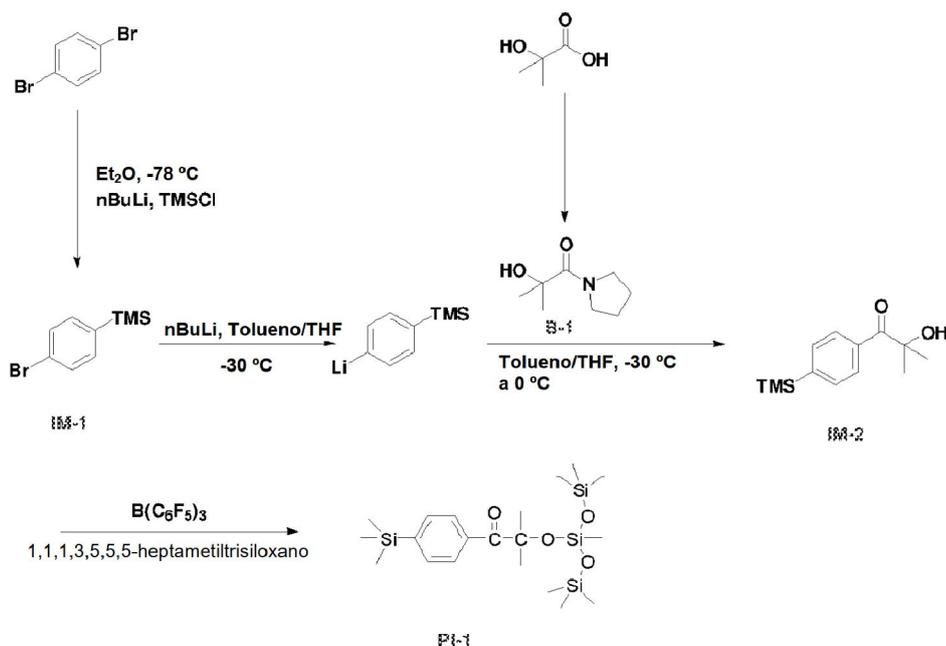
30

En un matraz de 100 ml equipado con un termómetro, dispositivo de enfriamiento y embudo de goteo, se añadieron 11 g de B-1 a una mezcla de disolventes de 2 ml de THF y 12 ml de tolueno. La solución se desgasificó por vacío/purga de N₂. La mezcla se enfrió a de -35 a -30 °C, y se añadió n-BuLi (2,4 M en hexano, 2 ml, 4,8 mol) lentamente durante 0,5 h, manteniendo la temperatura por debajo de -30 °C. En otro matraz de 100 ml equipado con un termómetro, dispositivo de enfriamiento y embudo de goteo, se disolvió (4-bromofenil) trimetilsilano (1,0 g, 4,8 mmol) en una mezcla de disolvente de 2 ml de THF y 12 ml de tolueno y se enfrió a -35 °C. La solución también se desgasificó completamente. Se añadió n-BuLi (2,4 M en hexano, 2 ml, 4,8 mol) lentamente a la solución fría, manteniendo la temperatura por debajo de -30 °C. La solución de amida-alcóxido se transfirió a la suspensión de arillitio durante un periodo de 30 minutos mediante una cánula. La solución resultante se calentó a -15 °C durante 1 h y después a -5 °C durante 1 h. La mezcla se envejeció a -5 °C hasta que la reacción se completó según lo determinado por TLC. La reacción se interrumpió con ácido clorhídrico acuoso 2 N con agitación vigorosa. Esto proporciona 0,620 g (61 %) de IM-2 como un aceite incoloro. También se logró la ampliación, y se obtuvieron 24 g de IM-2 en total.

45

Posteriormente, se añadió 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano (0,485 g 2,18 mmol) y B(C₆F₅)₃ (1,7 mg, 0,0033 mmol) a IM-2 (0,90 g, 2,18 mmol) a 60 °C durante 30 min. La mezcla se agitó luego durante otros 30 min. La mezcla de reacción se purificó por cromatografía en columna sobre columna de sílice, y se obtuvieron 1,0 g de PI-1. Se realizó una ampliación para obtener 4,9 g de PI-1 en total.

Esquema 1. La preparación del fotoiniciador PI-1.



Ejemplo 2

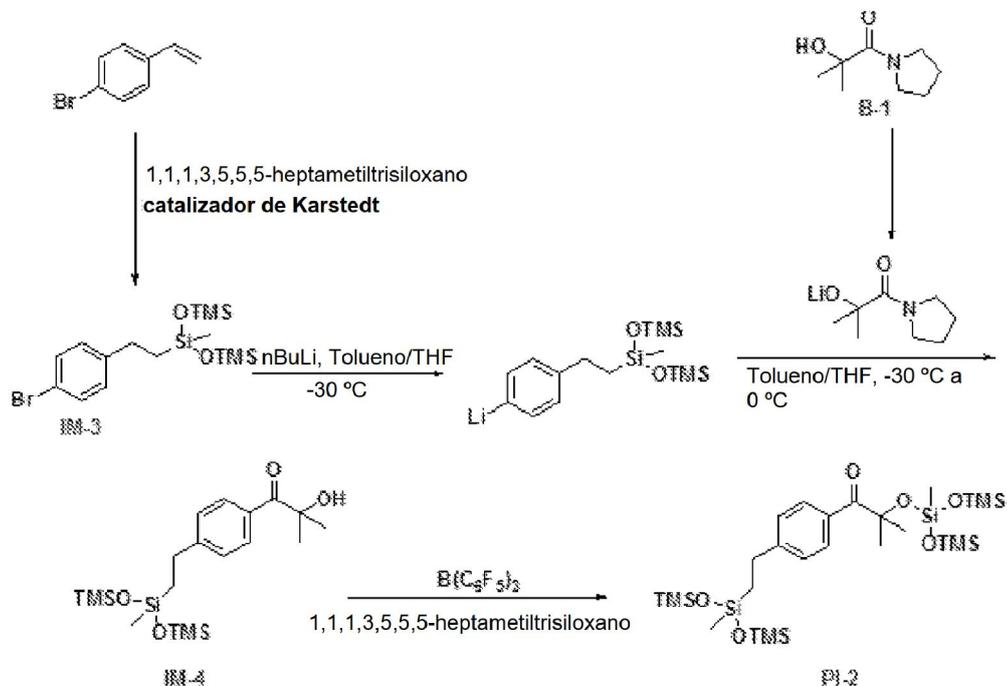
5 Síntesis del fotoiniciador PI-2

El fotoiniciador PI-2 se sintetizó de acuerdo con el Esquema 2 como se muestra a continuación. se cargaron 1-bromo-4-vinilbenceno (183 mg, 1 mmol), tolueno (10 ml), 1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano (445 mg, 2 mmol) y complejo de platino (0) -1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano en xileno (2 % en peso de Pt, 20 μl) en un tubo Schlenk de 50 ml, luego la mezcla se calentó a 110°C durante 2 días, la cromatografía en columna exhibió un compuesto complejo que mostró solo un pocillo en una placa de TLC. Luego se realizó una mayor escala de IM-3 1-bromo-4-vinilbenceno (18,3 g). El producto se usó en la siguiente etapa sin más purificación.

En un matraz de 100 ml equipado con un termómetro, dispositivo de enfriamiento y embudo de goteo, se añadió B-1 (654 mg, 4,2 mg) a una mezcla de disolvente de 2 ml de THF y 12 ml de tolueno. La solución se desgasificó por vacío/purga de N_2 . La mezcla se enfrió a de -35 a -30°C , y se añadió $n\text{-BuLi}$ (1,6 M en hexano, 2,63 ml, 4,2 mol) lentamente durante 0,5 h, manteniendo la temperatura por debajo de -30°C . En otro matraz de 100 ml equipado con un termómetro, dispositivo de enfriamiento y embudo de goteo, se disolvió IM-3 (1,18 g, 5 mmol) en 12 ml de tolueno y 2 ml de THF y se enfrió a -30°C . La solución también se desgasificó completamente. Se añadió $n\text{-BuLi}$ (1,6 M en hexano, 3,12 ml, 5 mol) lentamente a la solución fría durante 2 h para formar una suspensión blanca, manteniendo la temperatura por debajo de -30°C . La solución de alcóxido de amida se transfirió a la suspensión de arillitio durante un periodo de 30 minutos. La solución resultante se calentó a -15°C durante 1 h y después a -5°C durante 1 h. La mezcla se envejeció a -5°C hasta que la reacción se completó según lo determinado por TLC. La reacción se interrumpió por canulación en ácido clorhídrico acuoso 2 N helado con agitación vigorosa. Esto proporciona 0,9 g de IM-4 en bruto como un aceite. Se realizó una ampliación para obtener 8,1 g de IM-4.

En la etapa siguiente, se añadieron 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano (0,485 g 2,18 mmol) y $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,7 mg, 0,0033 mmol) a IM-4 (0,90 g, 2,18 mmol) a 60°C durante 30 min. después la mezcla se agitó durante otros 30 minutos. La mezcla de reacción se purificó por cromatografía en columna sobre columna de sílice para dar 1,0 g de PI-2. Se realizó una ampliación para obtener 4,9 g de PI-2 en total. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): 0,01 (m, 6H), 0,1 (m, 36H), 0,82 (m, 2H), 1,58 (m, 6H), 2,65 (m, 2H), 7,03-7,45 (m, 2H), 8,12 (m, 2H).

Esquema 2. La preparación del fotoiniciador PI-2.



Ejemplo 3:

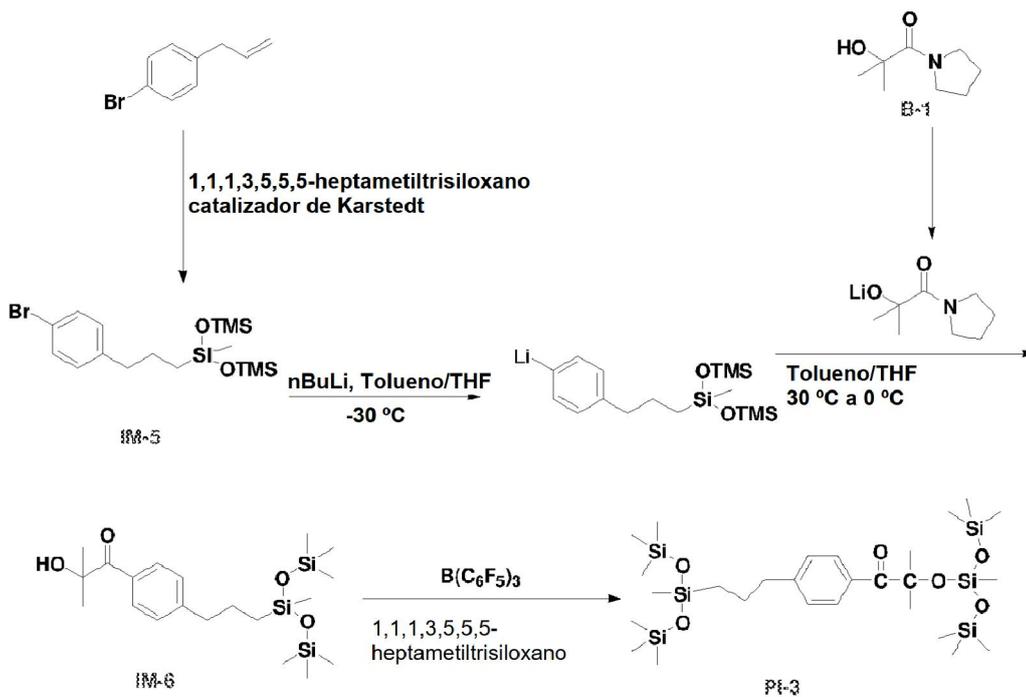
5 Síntesis del fotoiniciador PI-3

El fotoiniciador PI-3 se sintetizó de acuerdo con el Esquema 3 como se muestra a continuación. En la primera etapa, se cargaron 1-alil-4-bromobenceno (7,5 g, 38 mmol), tolueno (100 ml), 1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano (12,6 g, 57 mmol) y complejo de platino (0) -1,3-divinil-1,1,3,3, -tetrametildisiloxano en xilenos (2 % en peso de Pt, 750 µl) en un tubo Schlenk de 250 ml, entonces la mezcla se calentó a 110 °C durante 16 h. El producto IM-6 se usó para la siguiente etapa sin purificación adicional.

En un matraz de 100 ml equipado con un termómetro, dispositivo de enfriamiento y embudo de goteo, se añadió B-1 (1,95 g, 12,4 mg) a una mezcla de disolvente de 2 ml de THF y 12 ml de tolueno. La solución se desgasificó por vacío/purga de N₂. La mezcla se enfrió a de -35 a -30 °C, y se añadió n-BuLi (2,5 M en hexano, 5,0 ml, 12,4 mol) lentamente durante 0,5 h, manteniendo la temperatura por debajo de -30 °C. En otro matraz de 100 ml equipado con un termómetro, dispositivo de enfriamiento y embudo de goteo, se disolvió IM-5 (5,2 g, 12,4 mmol) en 12 ml de tolueno y 2 ml de THF y se enfrió a -30 °C. La solución también se desgasificó completamente. Se añadió n-BuLi (2,5 M en hexano, 5,0 ml, 12,4 mol) lentamente a la solución fría durante 2 h para formar una suspensión blanca, manteniendo la temperatura por debajo de -30 °C. La solución de amida-alcóxido se transfirió a la suspensión de aril litio durante un periodo de 30 minutos. La solución resultante se calentó a -15 °C durante 1 h y después a -5 °C durante 1 h. La mezcla se envejeció a -5 °C hasta que la reacción se completó según lo determinado por TLC. La reacción se interrumpió mediante la adición gota a gota en ácido clorhídrico acuoso 2 N helado con agitación vigorosa. Esto proporciona 900 mg de IM-6 en bruto como un aceite.

En la etapa siguiente, se añadió 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano (0,485 g, 2,18 mmol) y B(C₆F₅)₃ (1,7 mg, 0,0033 mmol) a IM-6 (0,90 g, 2,18 mmol) a 60 °C durante 30 min. La mezcla se agitó luego durante otros 30 min. La mezcla de reacción se purificó por cromatografía en columna sobre columna de sílice, y se obtuvieron 1,0 g de PI-3. Se realizó una ampliación para obtener 4,9 g de PI-3 en total. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃): 0,01 (s, 6H), 0,09 (s, 36H), 0,49 (t, J = 9,0 Hz, 2H), 1,61 (s, 6H), 1,64 (m, 2H), 2,67 (t, J = 7,5 Hz, 2H), 7,21 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 8,16 (d, J = 9,0 Hz, 2H).

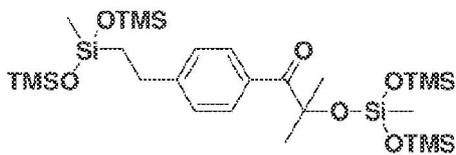
Esquema 3. La preparación del fotoiniciador PI-3.



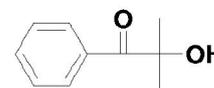
Ejemplo 4:

5 La evaluación de los fotoiniciadores.

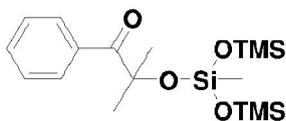
PI-2 (E1) se usó para evaluar la fotoiniciación, resistencia a los rayos UV, propiedades anti-amarilleamiento y antihumedad. El primer ejemplo comparativo es Darocur® 1173 (CE1), que se recomienda especialmente cuando se requiere que los recubrimientos UV exhiban un amarilleamiento mínimo incluso después de una exposición prolongada a la luz solar. El segundo ejemplo comparativo es IM-4 (CE2), que es silicona monosustituida solo en el grupo fenilo. El tercer ejemplo comparativo es PI-0 (CE3), que es silicona monosustituida en el grupo hidroxilo de α -hidroxialquilfenona. Las estructuras del fotoiniciador utilizadas para la evaluación se muestran a continuación:



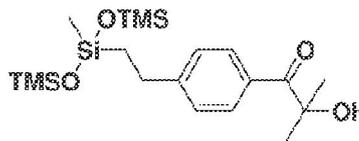
PI-2



Darocur 1173



PI-0



IM-4

15 Para la evaluación, los fotoiniciadores se mezclaron homogéneamente en una matriz de silicona de acrilato (15MDMA:60DMA = 4:1) y se expusieron a radiación UV, respectivamente. Cada cantidad de los fotoiniciadores usados en la composición fotocurable es 1,6 % en peso, basado en el peso total de la composición adhesiva.

20 15MDMA es una silicona de acrilato preparada por reacción de polidimetilsiloxano terminado en silanol (Andisil MOH 1000 de AB Specialty Silicones) con metacriloxipropiltrimetoxisilano (Gelest SIA 200,0 de Gelest Inc.) en presencia de n-butildimetilsilanolato de litio.

60DMA es una silicona de acrilato preparada por reacción de poldimetilsiloxano terminado en silanol (Andisil OH 50.000 de AB Specialty Silicones) con metacriloxipropiltrimetoxisilano (Gelest SIA 200,0 de Gelest Inc.) en presencia de n-butildimetilsilanolato de litio.

- 5 Los detalles de la preparación de síntesis de 15MDMA y 60DMA son conocidos por un experto en la materia, y se divulgan, por ejemplo, en el Ejemplo 3 del documento US 5663269.

Después, cada mezcla resultante de fotoiniciador y polímero se puso entre 2 capas de vidrio con un espacio de aire de 750 micrómetros para proporcionar una capa de fotoiniciador y polímero de 750 micrómetros de espesor, y luego se sometió a irradiación UV usando una cámara UV de Fusion System (Productor: Loctite; Tipo: UVALOC 1000) con una bombilla de H durante 30 segundos a 180 mW/cm² para provocar el curado. Inmediatamente después del curado, se midieron la transmitancia, la turbidez y el valor b* (amarilleo) de las muestras, mediante un aparato Datacolor 650 disponible de Datacolor Corporation de acuerdo con ASTM D1003, y el resultado se muestra en la Tabla 1. Después del curado, la composición que comprende PI-2 mostró una turbidez más baja y un valor b* bajo en comparación con aquellas composiciones que comprenden los otros fotoiniciadores comparativos. Además, las muestras curadas se envejecieron en una máquina de ensayo QUV (UVA-340 disponible de Q-Lab) durante 400 horas. La región de longitud de onda para el envejecimiento es de 295 nm a 365 nm, y la emisión máxima es de 340 nm). La transmitancia, la turbidez y el valor b* (amarilleo) de las muestras se midieron nuevamente, y los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Transmitancia, turbidez y amarilleo de los productos curados después del envejecimiento

	Formulación	Fotoiniciador	Transmitancia	Valor de turbidez	Valor b*
CE1	15MDMA:60DMA= 4:1	Darocur®1173 (1,6 % en peso)	87,01 %	5,7434	14,8560
CE2	15MDMA:60DMA= 4:1	PI-0 (1,6 % en peso)	98,74 %	0,5491	1,4335
CE3	15MDMA:60DMA= 4:1	IM-4 (1,6 % en peso)	98,67 %	7,9374	0,9363
E1	15MDMA:60DMA= 4:1	PI-2 (1,6 % en peso)	98,25 %	0,1316	0,5338

Una persona experta en la materia sabe bien que el valor de turbidez indica si la muestra es transparente, y la transparencia aumenta a medida que disminuye el valor de turbidez. Además, el valor b* indica la amarilleo de la muestra curada, y la tendencia al amarilleo disminuye a medida que disminuye el valor b*.

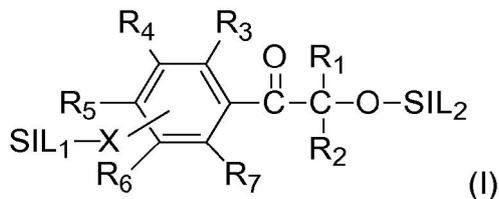
Como puede observarse en la Tabla 1, la composición E1 que comprende el fotoiniciador PI-2 exhibió excelentes propiedades en cuanto a transmitancia, turbidez y valor b*, y es muy adecuada para su uso en aplicaciones ópticas transparentes.

La muestra comparativa envejecida CE1 iniciada por el fotoiniciador comparativo Darocur®1173 exhibió propiedades más pobres en cuanto a transmitancia, valor de turbidez y valor b* en comparación con las otras muestras. La muestra comparativa envejecida CE2 iniciada por el fotoiniciador comparativo PI-0 exhibió buenas propiedades en cuanto a transmitancia y el valor de turbidez, pero su valor b* fue significativamente mayor, lo que indica un amarilleo del producto envejecido. La muestra comparativa envejecida CE3 iniciada por el fotoiniciador comparativo IM-4 poseía buenas propiedades en cuanto a transmitancia y valor b*, pero su valor de turbidez* fue considerable. Solo la muestra envejecida iniciada por el fotoiniciador inventivo PI-2 exhibió una excelente combinación de rendimiento en transmitancia, valor de turbidez y valor b*.

Aunque sin desear quedar ligado a la siguiente teoría, se supone que la mayor transmitancia, valor de turbidez y valor b* del ejemplo envejecido iniciado por el fotoiniciador en CE1-3 fueron causados por la degradación del fotoiniciador durante los procesos de curado y envejecimiento y la generación de compuestos con bajo peso molecular. Sorprendentemente, los inventores descubrieron que al usar los fotoiniciadores modificados con organosilicio divulgados, la existencia de compuestos que tienen bajo peso molecular durante el curado y el envejecimiento en los productos curados se puede prevenir debido a las estructuras únicas y al diseño de estos fotoiniciadores.

REIVINDICACIONES

1. Un fotoiniciador modificado con organosilicio representado por la fórmula general (I):



en donde,

cada uno de R_1 y R_2 se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo C_1-C_{20} , alquenilo C_2-C_8 , cicloalquilo C_5-C_8 , aril-alquilo C_1-C_3 ;

uno de R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 es $SIL1-X$, y cada uno de los otros se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , alquenilo C_2-C_8 , cicloalquilo C_5-C_8 , aril alquilo C_1-C_3 y halógeno;

X es un enlace directo o alquileo C_1-C_{12} ; y

cada uno de $SIL1$ y $SIL2$ está representado independientemente por la fórmula $-SiR_8R_9R_{10}$ o $(R'SiO_{3/2})_a(R''SiO_{2/2})_b(R'''SiO_{1/2})_c$, en donde

cada uno de R_8 , R_9 y R_{10} se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo C_1-C_{20} , alquenilo C_2-C_8 , cicloalquilo C_5-C_8 , arilo y aril alquilo C_1-C_3 ,

cada uno de R' , R'' y R''' se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo C_1-C_{20} , alquenilo C_2-C_8 , cicloalquilo C_5-C_8 y fenil alquilo C_1-C_3 , y

a , b y c son números que satisfacen a ≥ 0 , $b \geq 0$, $c > 0$, la relación de a a c es de 0 a 100, y la relación de b a c es de 0 a 10.

2. El fotoiniciador modificado con organosilicio de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R_1 y R_2 son C_1-C_4 alquilo, preferentemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo o *tert*-butilo, especialmente metilo.

3. El fotoiniciador modificado con organosilicio de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde R_5 representa $SIL1-X$ y cada uno de R_3 , R_4 , R_6 y R_7 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1-C_4 y fenil alquilo C_1-C_3 , preferentemente de hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, *tert*-butilo, hexilo u octilo, especialmente hidrógeno.

4. El fotoiniciador modificado con organosilicio de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde $SIL1$ y/o $SIL2$ está representado por la fórmula $-SiR_8R_9R_{10}$, donde cada uno de R_8 , R_9 y R_{10} se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo C_1-C_4 , fenilo y fenil alquilo C_1-C_3 , preferentemente de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, *tert*-butilo, fenilo, bencilo y feniletilo.

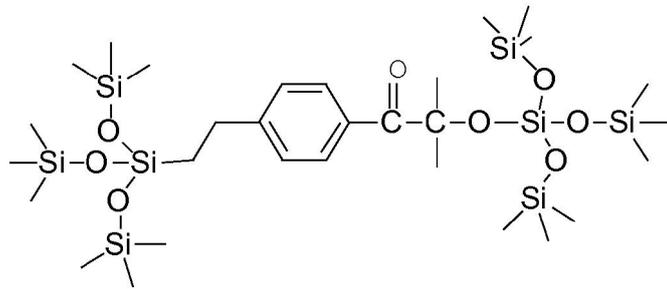
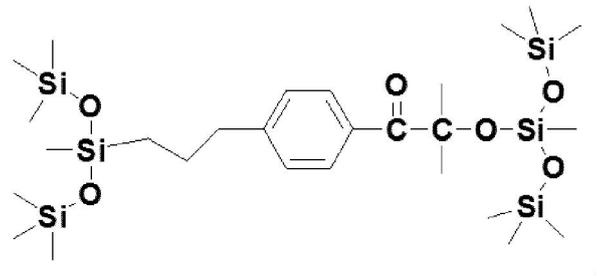
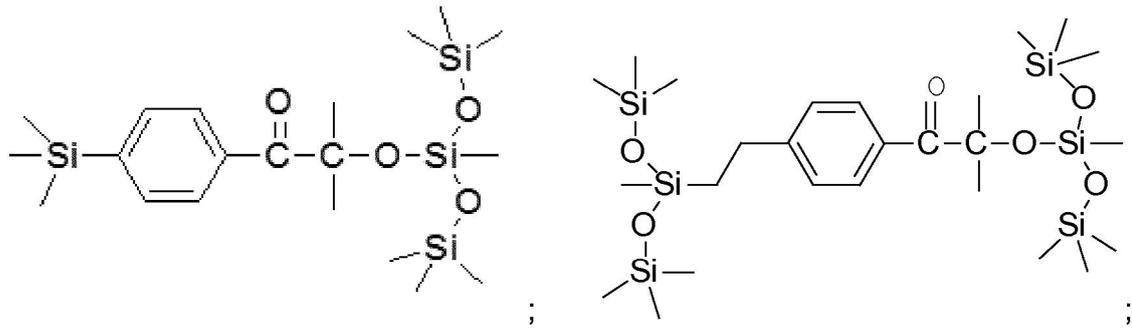
5. El fotoiniciador modificado con organosilicio de acuerdo con la reivindicación 4, en donde $SIL1$ y/o $SIL2$ se selecciona del grupo que consiste en trimetilsililo, dimetilfenilsililo, dimetilfeniletilsililo y tri-n-propilsililo.

6. El fotoiniciador modificado con organosilicio de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde $SIL1$ y/o $SIL2$ está representado por la fórmula $(R'SiO_{3/2})_a(R''SiO_{2/2})_b(R'''SiO_{1/2})_c$, en donde R' , R'' y R''' son metilo, $a = 0$, $b = 1$, $c = 2$, y $SIL1$ y/o $SIL2$ corresponde a 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano.

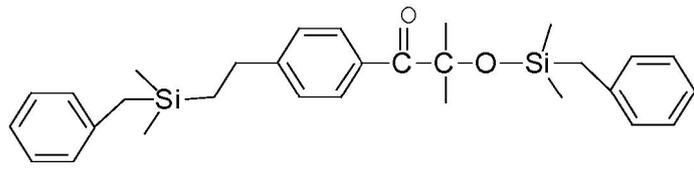
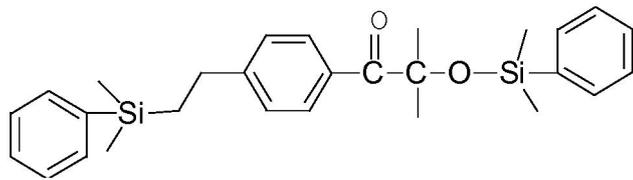
7. El fotoiniciador modificado con organosilicio de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde $SIL1$ y/o $SIL2$ está representado por la fórmula $(R'SiO_{3/2})_a(R''SiO_{2/2})_b(R'''SiO_{1/2})_c$, en donde R' , R'' y R''' son metilo, $a = 0$, $b = 1$, $c = 3$, y $SIL1$ y/o $SIL2$ corresponde a 1,1,1,3,5,5,5,7,7,7-nonametiltetrasiloxilo.

8. El fotoiniciador modificado con organosilicio de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde X es un enlace directo o alquileo C_1-C_3 , preferentemente un enlace directo, metileno, etileno o n-propileno.

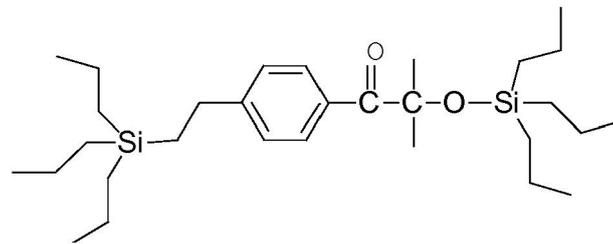
9. El fotoiniciador modificado con organosilicio de acuerdo con la reivindicación 1, seleccionado del grupo que consiste en:



5



10



y la combinación de los mismos.

15 10. Una composición fotocurable que comprende el fotoiniciador modificado con organosilicio de acuerdo con

cualquiera de las reivindicaciones 1-9.

5 11. La composición fotocurable de acuerdo con la reivindicación 10, en donde la cantidad del fotoiniciador modificado con organosilicio es de 0,5 % a 5 % en peso, preferentemente de 1 % a 3 % en peso, más preferentemente de 1,5 % a 2 % en peso, basado en la cantidad total de la composición.

10 12. El uso de la composición fotocurable de acuerdo con la reivindicación 10 u 11 para unir o laminar diversos sustratos, y especialmente en el ensamblaje de componentes ópticos, o para unir o laminar entre sustratos ópticamente transparentes o entre un sustrato ópticamente transparente y un sustrato opaco.

13. Un sustrato revestido que está revestido en al menos una superficie con una composición fotocurable de acuerdo con la reivindicación 10 u 11.

14. Productos de reacción curados de la composición fotocurable de acuerdo con la reivindicación 10.