

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102020000023815
Data Deposito	09/10/2020
Data Pubblicazione	09/04/2022

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F	2	48

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F	222	10

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	09	D	11	30

Titolo

KETOQUINOLONES AS PHOTONITIATORS

“Chetochinoloni come fotoiniziatori”

Descrizione

Riassunto dell'invenzione

La presente invenzione riguarda una nuova classe di fotoiniziatori ed il loro uso
5 in composizioni per fotopolimerizzazioni. L'invenzione riguarda anche un procedimento
per la fotopolimerizzazione di composizioni comprendenti i suddetti fotoiniziatori.

Stato dell'arte

La crescita dinamica delle polimerizzazioni mediante UV dipende da
un'innovazione continua per supportare questa tecnologia nel superamento di sempre
10 nuove sfide e questo si riflette mediante il rapido sviluppo di nuovi materiali richiesti per
le formulazioni. In particolare, un componente chiave è il fotoiniziatore (PI), il suo ruolo
è quello di convertire la luce in energia chimica sotto forma di intermedi reattivi. Questi
intermedi sono radicali in grado di far iniziare una polimerizzazione radicalica dei doppi
legami presenti nella formulazione da polimerizzare.

15 Lo sviluppo nel campo dei fotoiniziatori viene stimolato da vari fattori. In primo
luogo, vi è un miglioramento continuo dei fotoiniziatori per le esistenti applicazioni,
quali rivestimenti, inchiostri, adesivi o dispositivi elettronici poiché non vi è alcun
singolo fotoiniziatore che è in grado di soddisfare tutti i requisiti di ciascuna
applicazione, quale per esempio la velocità della linea, la polimerizzazione superficiale,
20 nessuna decolorazione dopo la polimerizzazione o la solubilità. In secondo luogo,
l'introduzione di nuove lampade, quali le lampade a LED, ha stimolato lo sviluppo di
fotoiniziatori regolati a quella lunghezza d'onda. In terzo luogo, il numero crescente di
fotoiniziatori vietati come tossici o come tossici per la riproduzione.

Così, è sempre richiesta la ricerca di nuovi fotoiniziatori allo scopo di mimare i
25 fotoiniziatori standard o di superare problemi, quali l'ingiallimento, o una velocità della
linea più elevata, polimerizzando sotto lampade a LED, una polimerizzazione profonda.

Negli ultimi anni sono state esplorate alcune nuove classi, alcuni esempi sono i
fotoiniziatori di acilgermanio (EP3150641, EP2649981), i fotoiniziatori di
benzoilfeniltellururo (Macromolecules, 2014, 47(16), 5526-5531), i fotoiniziatori a base
30 di silicio (JP2010229169, Macromolecules, 2009, 5 42(16), 6031-6037,
Macromolecules, 2007, 40(24), 8527-8530, Macromol. Rapid Commun. 2017, 38,
1600470, Macromolecules, 2017, 50(17), 6911-6923).

I chetochinoloni sono una classe di composti noti in letteratura per le loro
proprietà farmacologiche. Negli ultimi anni, sono stati fatti molti sforzi per migliorare la
35 loro sintesi, ma nessuno ha testato la capacità di questi composti come fotoiniziatori.

Scopi dell'invenzione

È un primo scopo dell'invenzione fornire nuove composizioni fotopolimerizzabili comprendenti chetochinoloni.

5 Un altro scopo dell'invenzione è fornire nuovi chetochinoloni, il loro uso come fotoiniziatori e composizioni fotopolimerizzabili che li comprendono.

È un altro scopo dell'invenzione fornire un procedimento per la fotopolimerizzazione di composti etilenicamente insaturi utilizzando chetochinoloni, così come articoli di produzione prodotti mediante il suddetto procedimento.

Descrizione dell'invenzione

10 Abbiamo scoperto sorprendentemente che una classe di chetochinoloni è in grado di generare radicali a seguito di irradiazione di luce. Inoltre, con appropriate sostituzioni siamo stati in grado di ottenere una fotopolimerizzazione anche con LED, il che indica che siamo stati in grado di regolare le proprietà di assorbimento di questa classe di composti senza influenzare la reattività. I nuovi composti sono stati testati in
15 differenti formulazioni e sono stati confrontati con ben noti fotoiniziatori commerciali dimostrando le loro buone prestazioni.

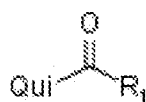
Così, abbiamo trovato inaspettatamente che degli specifici chetochinoloni reagiscono bene con sorgenti di luce in un intervallo tra 200 e 800 nm, preferibilmente in un intervallo tra 200 e 500 nm, e più preferibilmente, reagiscono con fonti LED che
20 emettono in un intervallo da 350 a 420 nm, rappresentando una novità in rispetto allo stato dell'arte.

Quindi, la presente invenzione riguarda specifici chetochinoloni utili come fotoiniziatori, composizioni comprendenti i suddetti fotoiniziatori ed un procedimento per la fotopolimerizzazione di composizioni comprendenti i suddetti chetochinoloni.

25 Secondo uno dei suoi aspetti, la presente invenzione riguarda una composizione fotopolimerizzabile comprendente:

a) dal 50% al 99,9%, preferibilmente dal 70% al 98,9% in peso, sulla base del contenuto totale della composizione, escludendo l'acqua e gli eventuali solventi, di almeno un composto etilenicamente insaturo; e

30 b) dallo 0,1% al 35%, preferibilmente dallo 0,1% al 20%, e più preferibilmente dallo 0,2% al 15% in peso, sulla base del contenuto totale della composizione, escludendo l'acqua e gli eventuali solventi, di almeno un composto di formula (I) da (A) a (D):

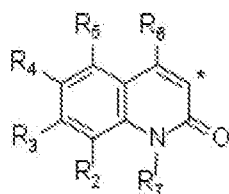


(I)

in cui:

R₁ è un gruppo C1-C20 alchile sostituito o non sostituito, un arile sostituito o
 5 non sostituito o un eteroarile sostituito o non sostituito.

Qui è un gruppo chinolone di formula:



(A)

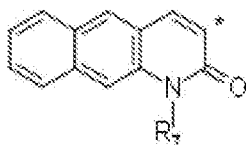
in cui:

R₂, R₃, R₄ ed R₅ sono, indipendentemente l'uno dall'altro, idrogeno, C1-C20
 10 alchile sostituito o non sostituito, -N(C1-C6 alchile)₂, piperidino, morfolino, piperazino, -
 O-R₈, -S-R₈, -O-[CH₂]_n-COOR₈ o -S-[CH₂]_n-COOR₈ dove n=1-8 ed R₈ è idrogeno, C1-
 C20 alchile sostituito o non sostituito, C1-C50 alchile che è interrotto da uno o più
 ossigeni e che può terminare con un gruppo idrossi, C1-C20 alchile, C2-C12 alchenile,
 arile sostituito o non sostituito, eteroarile o C5-C6 cicloalchile;

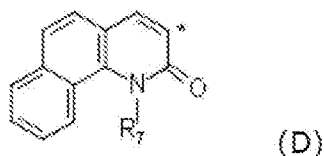
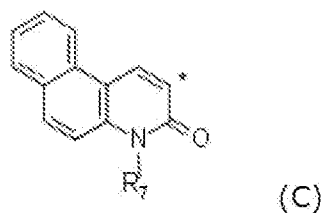
15 R₆ è idrogeno, un gruppo idrossi o un gruppo C1-C4 alchile;

R₇ è idrogeno o un gruppo C1-C10 alchile;

o Qui è un gruppo nafto-chinolone sostituito o non sostituito di formula:



(B)

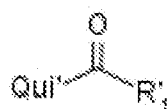


in cui l'asterisco indica l'atomo di carbonio che è legato al gruppo cheto della formula (I).

5 Secondo la presente invenzione, i termini "fotoreticolazione" e "fotopolimerizzazione" ed i termini correlati sono sinonimi.

L'espressione "escludendo l'acqua e gli eventuali solventi" indica che la % in peso delle quantità dei composti e degli altri componenti della composizione è sulla base del peso totale dei suddetti composti e dei suddetti altri componenti, indipendentemente dal fatto che dell'acqua e/o dei solventi possano essere presenti
10 nella composizione.

Secondo un altro dei suoi aspetti, la presente invenzione riguarda un composto di formula (Ia):

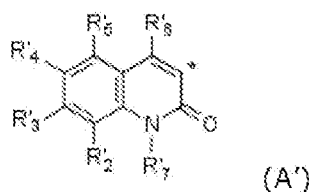


(Ia)

in cui:

15 R'1 è un arile sostituito o non sostituito o un eteroarile sostituito o non sostituito.

Qui' è un gruppo chinolone di formula:



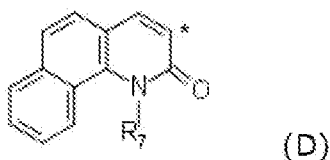
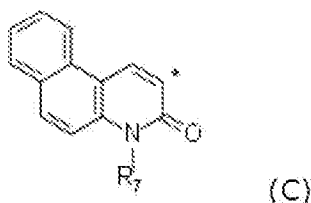
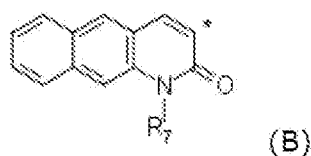
in cui:

R'₂, R'₃, R'₄ ed R'₅ sono, indipendentemente l'uno dall'altro, C2-C20 alchile sostituito o non sostituito, -N(C1-C6 alchile)₂, piperidino, morfolino, piperazino, -O-R₈, -S-R₈, -O-[CH₂]_n-COOR₈ o -S-[CH₂]_n-COOR₈ dove n=1-8 ed R₈ è idrogeno, C1-C20 alchile sostituito o non sostituito, C1-C50 alchile che è interrotto da uno o più ossigeni e che può terminare con un gruppo idrossi, C1-C20 alchile, C2-C12 alchenile, arile sostituito o non sostituito, eteroarile o C5-C6 cicloalchile;

R'₆ è idrogeno o un gruppo C1-C4 alchile;

R'₇ è un gruppo C1-C10 alchile;

o Qui' è un gruppo nafto-chinolone sostituito o non sostituito di formula:



in cui l'asterisco indica l'atomo di carbonio che è legato al gruppo cheto della formula (1a).

Secondo un altro dei suoi aspetti, la presente invenzione riguarda un procedimento di fotopolimerizzazione che comprende:

(i) preparazione di una composizione fotopolimerizzabile comprendente (a) e (b), come definito sopra; e

(ii) fotopolimerizzazione della composizione del passaggio (i) con una sorgente di luce, che emette ad una lunghezza d'onda compresa tra 200 e 800 nm.

Descrizione dettagliata dell'invenzione

Nella presente descrizione le espressioni "alchile" o "gruppo alchile" indicano, dove non indicato diversamente, una catena alchilica satura, lineare o ramificata contenente il dato numero di atomi di carbonio ed includono tutte le possibilità per ciascun numero di atomi di carbonio nel gruppo alchile, cioè per tre atomi di carbonio:

n-propile ed isopropile; per quattro atomi di carbonio: n-butile, isobutile e tert-butile; per cinque atomi di carbonio: n-pentile, 1,1-dimetilpropile, 2,2-dimetilpropile e 2-metilbutile, ecc.

5 “Alchenile” o “gruppo alchenile” indicano un gruppo insaturo contenente da 2 a 12 atomi di carbonio, preferibilmente da C3 a C12 atomi di carbonio, il quale può essere, per esempio, allile, metallile o undecenile.

Le espressioni “cicloalchile” o “gruppo cicloalchile” indicano, dove non indicato diversamente, un anello alifatico contenente 5 o 6 atomi di carbonio che può essere ciclopentile o cicloesile.

10 Le espressioni “arile” o “gruppo arile” includono, ma senza limitazione, per esempio un gruppo fenile sostituito o non sostituito, un gruppo naftile sostituito o non sostituito, un gruppo antracenile, un gruppo indenile, un gruppo fluorenilo.

15 Le espressioni “eteroarile” o “gruppo eteroarile” includono, ma senza limitazione, per esempio un furano, un tiofene, un pirrolo, un ossazolo, un isoossazolo, un tiazolo, un isotiazolo, un imidazolo, un pirazolo, un pirano, una piridina, una pirrolidina, una piperidina, un indolo, una chinolina, un’isochinolina, uno xantene, un carbazolo, un’acridina, un’indolina, una julolidina ed altri.

L’espressione “C1-C50 alchile che è interrotto da uno o più atomi di ossigeno” indica che, nel caso in cui sia presente più di un atomo di ossigeno, i suddetti atomi di ossigeno sono separati l’uno dall’altro mediante almeno un gruppo metilene, cioè gli
20 atomi di ossigeno non sono consecutivi. Esempi includono i seguenti: $-O-CH_2-OCH_3$, $-O-CH_2CH_2-OCH_2CH_3$, $-O-[CH_2CH_2O]_vCH_3$, $-O-[CH_2CH_2O]_vOH$, $-O-[CH_2CH_2O]_vCH_2CH_3$, $-CH_2-O-[CH_2CH_2O]_vCH_3$ con $v=1-24$, $-O-[CH_2CH_2CH_2O]_pOH$, $-O-[CH_2CH_2CH_2O]_pCH_3$, $-O-[CH_2CH_2CH_2O]_pCH_2CH_3$, $-CH_2-O-[CH_2CH_2CH_2O]_pCH_3$ con $p=1-16$.

25 Quando un gruppo è sostituito, il termine “sostituito” indica che il suddetto gruppo porta uno o più sostituenti, i suddetti sostituenti venendo preferibilmente scelti tra atomo di alogeno, un gruppo alchile, cicloalchile, alcossi, alchilammino, dialchilammino, alchiltio o ariltio, gruppi eterociclici; preferibilmente scelti tra gruppi metile, etile, isopropile, tert-butile, fenile, trifluorometile, ciano, acetile, etossicarbonile,
30 carbossile, carbossilato, ammino, metilammino, dimetilammino, etilammino, dietilammino, isopropilammino, diisopropilammino, cicloesilammino, dicicloesilammino, acetilammino, piperidino, pirrolidile, metossi, etossi, propossi, isopropossi, butossi, pentilossi, fenossi, idrossile, acetossi, $-PO_3H$, metiltio, etiltio, i-propiltio, n-propiltio, feniltio, mercapto, acetiltio, tiociano, metilsolfonile, metilsolfonile, dimetilsolfonile,
35 solfonato, atomo di fluoro, atomo di cloro, atomo di bromo, atomo di iodio, trimetilsilile,

trietilsilile, trimetilstannile, furile, tienile, piridile e morfolino. Tra i suddetti sostituenti, i gruppi elettron-donatori, quali i gruppi alcossi, per esempio i gruppi metossi, etossi, isopropossi, tert-butossi o fenossi, i gruppi metile, etile, isopropile, idrossile, acetossi, benzoilossi, ecc. così come un gruppo tioalchile, quale metiltio, etiltio, n-propiltio, i-
5 propiltio, butiltio, pentiltio, o un gruppo ariltio, quale feniltio, sono preferiti.

Secondo forme di realizzazione preferite, nella formula (I) della presente descrizione, si preferisce almeno una delle seguenti condizioni:

- R₁ è un gruppo arile sostituito o non sostituito, preferibilmente un gruppo fenile, più preferibilmente un gruppo arile sostituito con un gruppo C1-C20 alchile, preferibilmente un gruppo fenile sostituito con un gruppo C1-C20 alchile;
10

- Qui è un gruppo chinolone di formula (A) in cui almeno uno tra R₂, R₃, R₄ ed R₅ è differente da idrogeno, più preferibilmente un gruppo chinolone di formula (A) in cui almeno uno tra R₂, R₃, R₄ ed R₅ è -O-R₈ o -S-R₈ ed R₈ è un C1-C20 alchile; il più preferibilmente un gruppo chinolone di formula (A) in cui R₃ è -O-R₈ o -S-R₈ ed R₈ è un
15 C1-C20 alchile;

- R₆ è idrogeno;

- R₇ è un C1-C8 alchile.

Secondo una forma di realizzazione preferita, due, tre o tutte le suddette condizioni vengono soddisfatte simultaneamente.

In un'altra forma di realizzazione preferita, nei composti di formula (I), Qui è un gruppo chinolone di formula (A), in cui R₆ è idrogeno, almeno due tra R₂, R₃, R₄ ed R₅ sono un gruppo -O-R₈ ed R₈ è un gruppo C1-C20 alchile.
20

Secondo forme di realizzazione preferite, nella formula (Ia) della presente descrizione, si preferisce almeno una delle seguenti condizioni:

- R'₁ è un gruppo arile sostituito o non sostituito, preferibilmente un gruppo fenile, più preferibilmente un gruppo arile sostituito con un gruppo C1-C20 alchile, preferibilmente un gruppo fenile sostituito con un gruppo C1-C20 alchile;
25

- Qui' è un gruppo chinolone di formula (A') in cui almeno uno tra R'₂, R'₃, R'₄ ed R'₅ è -O-R₈ o -S-R₈ ed R₈ è un C1-C20 alchile;

- R'₆ è idrogeno;

- R'₇ è un C1-C8 alchile.
30

Secondo una forma di realizzazione preferita, due, tre o tutte le suddette condizioni vengono soddisfatte simultaneamente.

In un'altra forma di realizzazione preferita, nei composti di formula (Ia), Qui' è un gruppo chinolone di formula (A'), in cui R'₆ è idrogeno, almeno due tra R'₂, R'₃, R'₄
35

ed R₅ sono un gruppo -O-R₈ ed R₈ è un gruppo C1-C20 alchile, preferibilmente un gruppo C1-C10 alchile.

I composti rappresentati dalle formule (I) o (Ia) possono essere preparati secondo i metodi convenzionali noti ad un esperto del ramo come riportato, per
5 esempio, in Eur. J. Org. Chem (2018) 896-900.

Secondo l'invenzione, i fotoiniziatori delle formule (I) o (Ia) possono essere utilizzati per preparare composizioni fotopolimerizzabili comprendenti composti etilenicamente insaturi (a).

I suddetti composti insaturi (a) possono contenere uno o più doppi legami
10 olefinici. Essi possono essere composti a basso peso molecolare (monomerici) o ad alto peso molecolare (oligomerici).

Esempi di monomeri a basso peso molecolare adatti (composti monomerici) aventi un doppio legame sono acrilati o metacrilati alchilici o idrossialchilici, quali acrilato di metile, di etile, di butile, di 2-etilesile, di 2-idrossietile o di isobornile; e
15 metacrilato di metile o di etile. Ulteriori esempi sono resine modificate con silicio o con fluoro, per esempio acrilati siliconici. Ulteriori esempi di questi monomeri sono acrilonitrile, acrilammide, metacrilammide, (met)acrilammidi sostituite all'N, stirene, alchilstireni ed alogeno stireni, esteri vinilici, quali l'acetato di vinile, eteri vinilici, quali l'iso-butilviniletere, N-vinilpirrolidone, cloruro di vinile o cloruro di vinilidene.

Esempi di monomeri aventi più di un doppio legame sono etilenglicole
20 diacrilato, propilenglicole diacrilato, neopentilglicole diacrilato, esametilenglicole diacrilato, bisfenolo-A diacrilato, 4,4'-bis-(2-acriloilossietossi)-difenilpropano, trimetilolpropano triacrilato, pentaeritritolo triacrilato o tetraacrilato, vinilacrilato, divinilbenzene, succinato di divinile, ftalato diallilico, fosfato di triallile, triallilisocianurato
25 o tris-(2-acriloiletil) isocianurato.

Esempi di composti polinsaturi ad alto peso molecolare (oligomerici) sono resine epossidiche acrilate, poliesteri acrilati o contenenti gruppi epossidi o viniletere, poliuretani acrilati o polieteri acrilati. Ulteriori esempi di oligomeri insaturi sono resine di
30 poliesteri insaturi che vengono preparate di solito da acido maleico, da acido ftalico e da uno o più dioli e che hanno pesi molecolari da circa 500 Da a 3.000 Da. Tali oligomeri insaturi possono essere indicati anche come prepolimeri.

Esempi dei composti (a), che sono particolarmente adatti per l'esecuzione della presente invenzione, sono esteri di acidi carbossilici etilenicamente insaturi e polioli o poliepossidi, e polimeri contenenti gruppi etilenicamente insaturi nella catena o nei
35 gruppi laterali, per esempio poliesteri, poliammidi e poliuretani insaturi e loro

copolimeri, resine alchiliche, polibutadiene e copolimeri del butadiene, poliisoprene e copolimeri dell'isoprene, polimeri e copolimeri aventi gruppi (met)acrilici in catene laterali, così come loro miscele.

5 Esempi illustrativi di acidi carbossilici o di anidridi insaturi, utili per la preparazione dei suddetti esteri, sono acido acrilico, acido metacrilico, anidride maleica, acido crotonico, acido itaconico, acido cinnamico ed acidi grassi insaturi, quali l'acido linolenico e l'acido oleico. L'acido acrilico e l'acido metacrilico sono preferiti.

Esempi di polioli, che possono anche essere esterificati, sono polioli aromatici ed alifatici e cicloalifatici, preferibilmente polioli alifatici e cicloalifatici.

10 Polioli aromatici sono, per esempio, idrochinone, 4,4'-diidrossidifenile, 2,2-di(4-idrossifenil) propano, così come novolak e resoli. Poliepossidi, che possono essere esterificati, includono quelli che sono a base dei suddetti polioli, in particolare i prodotti dalla reazione tra polioli aromatici ed epicloridrina. Inoltre, adatti come polioli sono i polimeri ed i copolimeri che contengono gruppi idrossile nella catena polimerica o in
15 gruppi laterali, per esempio alcol polivinilico e loro copolimeri oppure esteri idrossialchilici dell'acido polimetacrilico o loro copolimeri. Ulteriori polioli adatti sono oligoesteri recanti gruppi idrossile terminali.

Esempi di polioli alifatici e cicloalifatici includono alchilendioli contenenti preferibilmente da 2 a 12 atomi di carbonio, quali etilenglicole, 1,2- o 1,3-propandiolo,
20 1,2-, 1,3- o 1,4-butandiolo, pentandiolo, esandiolo, ottandiolo, dodecanodiolo, dietilenglicole, trietilenglicole, polietilenglicoli aventi pesi molecolari preferibilmente da 200 Da a 1.500 Da, 1,3-ciclopentandiolo, 1,2-, 1,3- o 1,4-cicloesandiolo, 1,4-diidrossimetilcicloesano, glicerolo, tris(β -idrossietil)ammina, trimetiloletano, trimetilopropano, pentaeritritolo, dipentaeritritolo e sorbitolo.

25 Ulteriori composti etilenicamente insaturi adatti (a) sono le poliammidi insature ottenute da acidi carbossilici insaturi e da poliammine aromatiche, alifatiche e cicloalifatiche aventi preferibilmente da 2 a 6, preferibilmente da 2 a 4, gruppi amminici. Esempi di tali poliammine sono: etilendiammina, 1,2- o 1,3-propilendiammina, 1,2-, 1,3- o 1,4-butilendiammina, 1,5-pentilendiammina, 1,6-esilendiammina, ottilendiammina,
30 dodecilendiammina, 1,4-diamminocicloesano, isoforondiammina, fenilendiammina, bisfenilendiammina, di-(β -amminoetil)etere, dietilentriammina, triilentetrammina e di(β -amminoetossi)- e di(β -amminopropossi)etano. Altre poliammine adatte sono i polimeri ed i copolimeri che possono contenere ulteriori gruppi amminici nella catena laterale e le oligoammidi contenenti gruppi ammino terminali.

Esempi specifici di tali poliammidi insature sono: metilenbisacrilammide, 1,6-esametenilbisacrilammide, dietilentriammina trismetacrilammide, bis(metacrilamidopropossi)etano e N-[(β -idrossietossi)etil]acrilammide.

5 Anche i poliuretani insaturi sono adatti per l'esecuzione della presente invenzione come componenti (a), per esempio quelli derivati da diisocianati saturi o insaturi e da dioli saturi o insaturi. Possono essere utilizzati anche un polibutadiene ed un poliisoprene ed i loro copolimeri.

Monomeri adatti includono, per esempio, olefine, quali etilene, propene, butene ed esene, (met)acrilati, acrilonitrile, stirene e cloruro di vinile.

10 Possono essere utilizzati anche i polimeri aventi gruppi (met)acrilato insaturi nella catena laterale come componente (a). Essi possono essere tipicamente prodotti di reazione di resine epossidiche a base di novolak con acido (met)acrilico; omopolimeri o copolimeri di alcol vinilico o di suoi derivati idrossialchilici che sono stati esterificati con acido (met)acrilico; ed omopolimeri e copolimeri di (met)acrilati che
15 sono stati esterificati con (met)acrilati idrossialchilici.

Le composizioni fotopolimerizzabili della presente invenzione possono comprendere anche uno o più dei componenti seguenti: (c) fotosensibilizzatori e/o (d) acceleratori/coiniziatori e/o inoltre (e) fotoiniziatori e/o (f) additivi, oltre ai composti (a) e (b).

20 Le composizioni fotopolimerizzabili della presente invenzione possono essere formulate anche in composizioni comprendenti inoltre acqua e/o solventi, come solventi organici.

I fotosensibilizzatori (c) possono essere presenti in una quantità compresa tra lo 0,01% ed il 15% in peso, sulla base del contenuto totale della composizione,
25 (escludendo l'acqua e gli eventuali solventi) preferibilmente tra lo 0,01% ed il 10% in peso.

Esempi di fotosensibilizzatori sono quelli comunemente utilizzati nella tecnica, composti carbonilici aromatici, per esempio benzofenoni, tioxantoni, antrachinoni e derivati 3-acilcumarinici, terfenili, stirilchetoni, e 3-(aroilmetilen)-tiazoline, canforchinoni
30 ed anche i coloranti eosina, rodamina ed eritrosina.

Esempi di tioxantoni sono tioxantone, 2-isopropiltioxantone, 2-clortioxantone, 2-dodeciltioxantone, 2,4-dietiltioxantone, 2,4-dimetiltioxantone, 1-
metossicarboniltioxantone, 2-etossicarboniltioxantone, 3-(2-
metossietossicarbonil)tioxantone, 4-butossicarboniltioxantone, 3-butossicarbonil-7-
35 metiltioxantone, 1-ciano-3-clortioxantone, 1-etossicarbonil-3-clortioxantone, 1-

etossicarbonil-3-etossitioxantone, 1-etossicarbonil-3-amminotioxantone, 1-
etossicarbonil-3-fenilsolforiltioxantone, 3,4-di[2-(2-
metossietossi)etossicarbonil]tioxantone, 1-etossicarbonil-3-(1-metil-1-
morfolinoetil)tioxantone, 2-metil-6-dimetossimetiltioxantone, 2-metil-6-(1,1-
5 dimetossibenzil)tioxantone, 2-morfolinometiltioxantone, 2-metil-6-
morfolinometiltioxantone, N-alliltioxantone-3,4-dicarbossimmide, N-ottiltioxantone-3,4-
dicarbossimmide, N-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-tioxantone-3,4-dicarbossimmide, 1-
fenossitioxantone, 6-etossicarbonile-1-2-metossitioxantone, 6-etossicarbonile-2-
metiltioxantone, tioxantone-2-polietilenglicole estere, 2-idrossi-3-(3,4-dimetil-9-osso-
10 9H-tioxanton-2-ilossi)-N,N,N-trimetil-1-propanamminio cloruro, o quelli descritti nella
domanda di brevetto PCT/EP2011/069514, quali n-dodecil-7-metiltioxantone-3-
carbossilato ed N,N-disobutil-7-metiltioxantone-3-carbammide. Sono adatti anche
derivati polimerici del tioxantone (per esempio Omnipol® TX da IGM Resins B.V.,
Genopol® TX-1 da Rahn A.G., Speedcure® 7010 da Lambson Limited).

15 Esempi di benzofenoni sono benzofenone, 4-fenilbenzofenone, 4-
metossibenzofenone, 4,4'-dimetossibenzofenone, 4,4'-dimetilbenzofenone, 4,4'-
diclorobenzofenone, 4,4'-dimetilamminobenzofenone, 4,4'-dietilamminobenzofenone,
4-metilbenzofenone, 2,4,6-trimetilbenzofenone, 4-(4-metiltiofenil)benzofenone, 3,3'-
20 dimetil-4-metossibenzofenone, 2-benzoil-benzoato di metile, 4-(2-
idrossietiltio)benzofenone, 4-(4-toliltio)benzofenone, 4-benzoil-N,N,N-trimetilbenzene
metanamminio cloruro, 2-idrossi-3-(4-benzoilfenossi)-N,N,N-trimetil-1-propanamminio
cloruro monoidrato, 4-(13-acrioloil-1,4,7,10,13-pentaossatridecil)benzofenone, 4-benzoil-
N,N-dimetil-N-[2-(1-osso-2-propenil)ossilettil-benzene metanamminio cloruro. Sono
adatti anche derivati polimerici del benzofenone (per esempio Omnipol® BP, Omnipol®
25 2702 e Omnipol® 682 tutti da IGM Resins B.V., Genopol® BP-2 da Rahn A.G. E
Speedcure® 7005 da Lambson Limited).

Esempi di derivati 3-acilcumarinici sono 3-benzoilcumarina, 3-benzoil-7-
metossicumarina, 3-benzoil-5,7-di(propossi)cumarina, 3-benzoil-6,8-diclorocumarina,
3-benzoil-6-clorocumarina, 3,3'-carbonil-bis[5,7-di(propossi)cumarina], 3,3'-carbonil-
30 bis(7-metossicumarina), 3,3'-carbonil-bis(7-dietilamminocumarina), 3-
isobutirroilcumarina, 3-benzoil-5,7-dimetossicumarina, 3-benzoil-5,7-dietossicumarina,
3-benzoil-5,7-dibutossicumarina, 3-benzoil-5,7-di(metossietossi)cumarina, 3-benzoil-
5,7-di(allilossi)cumarina, 3-benzoil-7-dimetilamminocumarina, 3-benzoil-7-
dietilamminocumarina, 3-isobutirroil-1,7-dimetilamminocumarina, 5,7-dimetossi-3-(1-
35 naftoil)-cumarina, 5,7-dimetossi-3(1-naftoil)-cumarina, 3-benzoilbenzo[f]cumarina, 7-

dietilammino-3-tienoil-cumarina, 3-(4-cianobenzoil)-5,7-dimetossicumarina, o quelli descritti in EP2909243 ed in WO 2017216699.

Esempi di 3-(aroilmetilen)tiazoline sono 3-metil-1,2-benzoilmetilen- β -naftotiazolina, 3-metil-2-benzoilmetilen-benzotiazolina, 3-etil-2-propionilmetilen- β -naftotiazolina.

Esempi di altri composti carbonilici aromatici sono acetofenone, 3-metossiacetofenone, 4-fenilacetofenone, benzile, quali quelli descritte in WO 2013/164394, 2-acetilnaftalene, 2-naftaldeide, 9,10-antrachinone, 9-fluorenone, dibenzosuberone, xantone, 2,5-bis(4-dietilamminobenziliden)ciclopentanone, α -(para-dimetilamminobenzilidene), chetoni, quali 2-(4-dimetilammino-benziliden)-indan-1-one o 3-(4-dimetilamminofenil)-1-indan-5-il-propenone, 3-feniltioftalimmide, N-metil-3,5-di(etiltio) ftalimmide.

Sono particolarmente preferiti i tioxantoni e le 3-acilcumarine.

È stato osservato che i suddetti componenti (c) fanno aumentare l'attività dei fotoinizzatori (b) senza accorciare la durata di conservazione delle composizioni. Inoltre, tali composizioni hanno lo speciale vantaggio che una scelta appropriata del fotosensibilizzatore (c) permette che la sensibilità spettrale del fotoinizzatore (b) venga spostata in qualsiasi regione di lunghezze d'onda desiderate. Un esperto del ramo è in grado di selezionare il fotosensibilizzatore adatto (c) per fare in modo che il/i fotoinizzatore/i (b) lavori/ino in qualsiasi regione delle lunghezze d'onda desiderate.

Gli acceleratori/i coinizzatori (d) possono essere presenti in una quantità compresa tra lo 0,2% ed il 15% in peso, del contenuto totale della composizione (escludendo l'acqua e gli eventuali solventi), preferibilmente dallo 0,2% all'8% in peso.

Esempi di acceleratori/coinizzatori adatti sono alcoli, tioli, tioeteri, ammine o eteri che hanno un idrogeno disponibile, legato ad un carbonio adiacente all'eteroatomo, disolfuri e fosfine, per esempio come descritto in EP 438 123 ed in GB 2 180 358.

Esempi adatti di acceleratori/coinizzatori amminici includono, ma senza limitazione, ammine alifatiche, cicloalifatiche, aromatiche, arilalifatiche, eterocicliche, oligomeriche o polimeriche. Essi possono essere ammine primarie, secondarie o terziarie, per esempio butilammina, dibutilammina, tributilammina, cicloesilammina, benzildimetilammina, di-cicloesilammina, N-fenilglicina, trietilammina, fenildietanolammina, trietanolammina, piperidina, piperazina, morfolina, piridina, chinolina, esteri dell'acido dimetilamminobenzoico, il chetone di Michler (4,4'-bis-dimetilamminobenzofenone) e loro derivati.

Come acceleratori/coiniziatori amminici possono essere utilizzati un composto acrilato modificato con un'ammina; esempi di un tale acrilato modificato con un'ammina includono gli acrilati modificati mediante una reazione con un'ammina primaria o secondaria che vengono descritti in US 3,844,916, in EP 280222, in US 5,482,649 o in
5 US 5,734,002.

I derivati amminici ed amminici polimerici multifunzionali sono anche adatti come coiniziatori, alcuni esempi sono Omnipol® ASA da IGM Resins B.V., Genopol® AB-2 da Rahn A.G., Speedcure® 7040 da Lambson Limited o quelli descritti in US 2013/0012611.

10 Gli ulteriori fotoiniziatori (e) possono essere presenti in una quantità compresa tra lo 0,5% ed il 15% in peso, del contenuto totale della composizione (escludendo l'acqua e gli eventuali solventi) preferibilmente tra l'1% ed il 10% in peso rispetto alla composizione.

Esempi di altri fotoiniziatori adatti (e) sono camforchinone, benzofenone,
15 derivati del benzofenone, acetofenone, derivati acetofenonici, dialcossiacetofenoni, α -idrossichetoni, α -amminochetoni, 4-aroil-1,3-diossolani, alchilbenzoino eteri e benzilchetali, per esempio benzil dimetil chetale, chetosolfoni, per esempio 1-[4-[(4-benzoile-fenil)-tio]fenil]-2-metil-2-[(4-metilfenil)-solfonil]propan-1-one (Esacure® 1001, da IGM Resins B.V.), 3-chetocumarine, per esempio come descritte in EP2909243 ed
20 in WO 2017216699, fenilgliossilati e loro derivati, fenilgliossilati dimerici, peresteri, per esempio peresteri dell'acido benzofenontetracarbossilico, per esempio come descritto in EP 126 541, fotoiniziatori acilfosfinici (che possono essere scelti tra ossidi di monoacilfosfina, ossidi di bisacilfosfina, ossidi di trisacilfosfina ed ossidi di mono o bisacilfosfina multifunzionali), alometiltriazine, sistemi esaarilbisimidazolo/coiniziatori,
25 per esempio orto-cloroesafenilbisimidazolo in combinazione con 2-mercaptobenzotiazolo, composti di ferrocenio o titanoceni, per esempio diciclopentadienil-bis(2,6-difluoro-3-pirrol-fenil)titanio, fotoiniziatori di esteri della O-acilossima.

Esempi di α -idrossichetoni e di α -amminochetoni sono 1-
30 idrossicicloesilfenilchetone, 2-idrossi-2-metil-1-fenil-propan-1-one, 1-[4-(2-idrossietossi)fenil]-2-idrossi-2-metil-1-propan-1-one, 2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metilpropionil)benzil]fenil}-2-metilpropan-1-one), 2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metilpropionil)fenossi]fenil}-2-metilpropan-1-one, 2-metil-1-(4-metiltiofenil)-2-morfolinopropan-1-one), 2-benzil-2-dimetilammino-1-(4-morfolinofenil)-butan-1-one, e
35 (2-(dimetilammino)-2-[(4-metilfenil)metil]-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanone).

Esempi di fotoiniziatori di esteri della O-acilossima sono 1,2-ottandione,1-[4-(feniltio)fenil]-2-(O-benzoilossima), etanone 1-[9-etil-6-(2-metilbenzoil)-9H-carbazolo-3-il] 1-(O-acetilossima) o quelli descritte in GB 2339571.

5 Esempi di fotoiniziatori acilfosfinici includono, ma senza limitazione, ossido di bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina, ossido di bis(2,6-dimetossibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-(2,4-dipentilossifenile), ossido di 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina e (2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfinato di etile, acido fenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfinico glicerolo etossilato triestere (Omnipol® TP da IGM Resins B.V.).

10 Esempi dei fotoiniziatori a base di alometiltriazine sono 2-[2-(4-metossifenil)vinil]-4,6-bis-triclorometil[1,3,5]triazina, 2-(4-metossifenil)-4,6-bis-triclorometil[1,3,5]triazina, 2-(3,4-dimetossifenil)-4,6-bis-triclorometil[1,3,5]triazina, 2-metil-4,6-bis-triclorometil[1,3,5] triazina.

15 Possono essere utilizzati anche fotoiniziatori cationici come ulteriori fotoiniziatori (e), quando le composizioni fotopolimerizzabili secondo l'invenzione vengono utilizzate in sistemi ibridi (che a questo riguardo indicano miscele di sistemi di polimerizzazione a radicali liberi e cationi). Esempi di fotoiniziatori cationici adatti sono sali aromatici di solfonio, di fosfonio o di iodonio, come descritto per esempio in US 4,950,581, o sali di complessi di ciclopentadienilarene-ferro(II), per esempio (6-isopropilbenzene)(5-
20 ciclopentadienil) ferro(II) esafluorofosfato o acidi fotolattenti a base di ossime, come descritto, per esempio, in GB 2 348 644, in US 4,450,598, in US 4,136,055, in WO 00/10972 ed in WO 00/26219.

25 Additivi (f) possono essere, per esempio, iniziatori termici, leganti, stabilizzanti, e loro miscele.

Il procedimento di fotopolimerizzazione secondo l'invenzione, in particolare nel caso di composizioni pigmentate, può essere assistito anche mediante l'aggiunta, come ulteriore additivo (f), di un iniziatore termico, di un composto che forma radicali liberi quando scaldato, per esempio un azocomposto, quale 2,2'-azobis(4-metossi-2,4-dimetilvaleronitrile), un composto triazenico, diazosolfuro, pentazadienico o
30 perossidico, per esempio un idroperossido o un perossicarbonato, per esempio idroperossido di tert-butile, come descritto per esempio in EP 245 639.

35 Possono essere aggiunti anche leganti alla composizione fotopolimerizzabile dell'invenzione. L'aggiunta di leganti è particolarmente vantaggiosa quando i composti fotopolimerizzabili sono sostanze liquide o viscosi. La quantità di legante può essere, per esempio, dal 5% al 60% in peso, preferibilmente dal 10% al 50% in peso, sulla

base del contenuto totale della composizione, escludendo l'acqua e gli eventuali solventi. La scelta del legante viene eseguita a seconda del campo d'uso e delle proprietà richieste per questo, quali la sviluppabilità in sistemi di solventi acquosi ed organici, l'adesione a substrati e la sensibilità all'ossigeno.

5 I leganti adatti sono, per esempio, polimeri aventi un peso molecolare medio ponderale (Mw) approssimativamente da 5.000 Da a 2.000.000 Da, preferibilmente da 10.000 Da a 1.000.000 Da. Esempi illustrativi sono: omopolimeri e copolimeri di acrilati e di metacrilati, per esempio copolimeri di metacrilato di metile/acrilato di etile/acido metacrilico, poli(esteri alchilici di acidi metacrilici), poli(esteri alchilici di acidi acrilici);
10 esteri ed eteri cellulosici, quali acetato di cellulosa, butirrato di acetato di cellulosa, metilcellulosa, etilcellulosa, polivinilbutirrale, polivinilformale, gomma ciclizzata, polieteri, quali ossido di polietilene, ossido di polipropilene, politetraidrofurano, polistirene, policarbonati, poliuretani, poliolefine clorurate, per esempio cloruro di polivinile, copolimeri di cloruro di vinile/cloruro di vinilidene, copolimeri di cloruro di
15 vinilidene con acrilonitrile, metacrilato di metile ed acetato di vinile, polivinilacetato, copoli (etilene/acetato di vinile), polimeri, quali policaprolattame e poli(esametenadipammide), poliesteri, quali poli(etilenglicole tereftalato) e poli(esametilenglicole succinato).

Stabilizzanti adatti sono, per esempio, inibitori termici, quali idrochinone, derivati
20 idrochinonici, p-metossifenolo, β -naftolo o fenoli stericamente ingombrati, per esempio 2,6-di(tert-butil)-p-cresolo, che impediscono una polimerizzazione prematura. Allo scopo di aumentare la stabilità all'immagazzinamento al buio è possibile utilizzare, per esempio, composti del rame, quali naffenato, stearato o ottoato di rame, composti del fosforo, per esempio trifenilfosfina, tributilfosfina, trietilfosfito, trifenilfosfito o
25 tribenzilfosfito, composti d'ammonio quaternario, per esempio cloruro di tetrametilammonio o trimetilbenzilammonio cloruro, o derivati idrossilamminici, per esempio N,N-dietilidrossilammina. Allo scopo di escludere l'ossigeno atmosferico durante la polimerizzazione è possibile aggiungere paraffina o sostanze simili di tipo
30 ceroso che, essendo insolubili nel polimero, migrano sulla superficie all'inizio della polimerizzazione e formano uno strato superficiale trasparente che impedisce all'aria di entrare.

È possibile aggiungere anche uno stabilizzante alla luce, quale un assorbitore di raggi UV, per esempio idrossifenilbenzotriazolo, idrossifenilbenzofenone, un'ammide dell'acido ossalico o un tipo di idrossifenil-s-triazina. Tali componenti possono essere

utilizzati da soli o in forma di miscele, con o senza l'uso di ammine stericamente ingombrate (HALS).

Le composizioni fotopolimerizzabili secondo l'invenzione possono anche comprendere, come ulteriori additivi (f), coloranti fotoreducibili, per esempio un
5 colorante a base di xantene, di benzoxantene, di benzotioxantene, di tiazina, di pironina, di porfirina o di acridina, e/o composti trialometilici scindibili mediante radiazioni. Questi composti vengono descritti, per esempio, in EP445624.

Ulteriori additivi comuni (f) sono, a seconda all'uso desiderato, sbiancanti ottici, riempitivi, pigmenti, pigmenti sia bianchi che colorati, coloranti, antistatici, agenti
10 umettanti o agenti miglioranti lo scorrimento. Possono essere utilizzati anche additivi utilizzati convenzionalmente nella tecnica, per esempio agenti antistatici, agenti miglioranti lo scorrimento e potenziatori dell'adesione.

È possibile anche che reagenti di trasferimento di catena utilizzati convenzionalmente nella tecnica vengano aggiunti alle composizioni secondo
15 l'invenzione. Esempi sono mercaptani, ammine e benzotiazolo.

La composizione dell'invenzione può comprendere anche coloranti e/o pigmenti colorati. A seconda dell'uso desiderato possono essere utilizzati pigmenti sia organici che inorganici. Tali additivi sono ben noti ad una persona esperta del ramo; alcuni esempi sono nerofumo, ossidi di ferro, quali ossido di ferro giallo, ossido di ferro rosso,
20 giallo cromo, verde cromo, giallo nichel e titanio, blu oltremare, blu cobalto, vanadato di bismuto, giallo cadmio e rosso cadmio. Esempi di pigmenti organici sono pigmenti mono- o bis-azoici, e anche loro complessi metallici, pigmenti della ftalocianina, pigmenti policiclici, per esempio pigmenti di perilene, di antrachinone, di tioindaco, di chinacridone o di trifenilmetano, e anche pigmenti di dicheto-pirrol-pirrolo, di
25 isoindolinone, per esempio tetracloroisoindolinone, di isoindolina, di dioxazina, di benzimidazolone e di chinoftalone. I pigmenti possono essere utilizzati nelle formulazioni da soli o in una miscela.

A seconda dell'uso desiderato, i pigmenti possono essere aggiunti alle formulazioni nelle quantità utilizzate convenzionalmente nella tecnica, per esempio in
30 una quantità dallo 0,1% al 30% in peso o dal 10% al 25% in peso, sulla base del peso totale della composizione.

La composizione può comprendere anche, per esempio, coloranti organici di una varietà di classi estremamente ampia. Esempi sono coloranti azoici, coloranti metinici, coloranti antrachinonici e coloranti di complessi metallici. Le concentrazioni

usuali sono, per esempio, dallo 0,1% al 20% in peso, in particolare dall'1% al 5% in peso, sulla base del peso totale della composizione.

La scelta degli additivi è controllata dal campo d'uso in questione e dalle proprietà desiderate per quel campo. Gli additivi (f) descritti sopra sono noti nella
5 tecnica e vengono utilizzati di conseguenza nelle quantità utilizzate convenzionalmente nella tecnica.

Le composizioni fotopolimerizzabili dell'invenzione possono comprendere acqua.

Le composizioni fotopolimerizzabili dell'invenzione sono adatte per vari scopi,
10 per esempio come inchiostro per stampa, quale inchiostri per serigrafie, inchiostri per stampa flessografica, inchiostri per stampa offset ed inchiostri per stampa a getto d'inchiostro, come rivestimenti trasparenti, quali rivestimenti colorati, per esempio per legno o per metalli, come rivestimenti in polvere, come materiali di rivestimento tra gli altri per carta, per legno, per metalli o per materie plastiche, come vernici reticolabili
15 alla luce naturale per marcare strutture e strade, per procedimenti di riproduzione fotografica, per materiali di registrazione olografica, per procedimenti di registrazione di immagini o nella produzione di lastre per stampa che possono essere sviluppate utilizzando solventi organici o utilizzando mezzi alcalini acquosi, per la produzione di maschere per serigrafia, come composti per otturazioni dentali, come adesivi, come
20 adesivi sensibili alla pressione, come resine per laminazioni, come resine fotosensibili, per esempio rivestimenti galvanici, come rivestimenti resistenti alle incisioni o come rivestimenti permanenti, come pellicole sia liquide che secche, come dielettrici fotostrutturabili, e come maschere per saldature per circuiti elettronici, come rivestimenti resistenti nella produzione di filtri per colori per qualsiasi tipo di schermo di
25 visualizzazione o nella creazione di strutture durante la produzione di schermi al plasma e di schermi elettroluminescenti, nella produzione di commutatori ottici, di reticoli ottici (reticoli per interferenza), nella produzione di articoli tridimensionali mediante una polimerizzazione in massa (una polimerizzazione mediante UV in stampi trasparenti) o a seconda del procedimento stereolitografico, come descritto, per
30 esempio, in US 4,575,330, nella produzione di materiali compositi (per esempio poliesteri stirenici che possono includere una fibra di vetro e/o altre fibre ed altri adiuvanti) ed altri metodi di stampa in tre dimensioni ben noti ad un esperto del ramo, nel rivestimento o nella sigillatura di componenti elettronici o come rivestimenti per fibre ottiche.

Le composizioni fotopolimerizzabili dell'invenzione sono adatte anche per la produzione di lenti ottiche, per esempio lenti a contatto o lenti di Fresnel, nella produzione di apparati, di ausili o di impianti medici, in vernici a pellicola secca.

5 Le composizioni fotopolimerizzabili dell'invenzione sono adatte anche per la preparazione di gel aventi proprietà termotropiche. Tali gel vengono descritti per esempio in DE 19700064 ed in EP 678534.

Qualsiasi articolo comprendente un composto delle formule (I) o (Ia) o una composizione fotopolimerizzabile dell'invenzione rappresenta un ulteriore oggetto dell'invenzione.

10 I composti e le composizioni secondo l'invenzione possono essere utilizzati anche come fotoiniziatori a radicali liberi o come sistemi di fotoiniziazione per rivestimenti in polvere polimerizzabili con radiazioni.

Le composizioni fotopolimerizzabili secondo l'invenzione sono adatte, per esempio, come materiali di rivestimento per tutti i tipi di substrato, per esempio legno, 15 materiali tessili, carta, ceramica, vetro, materie plastiche, quali poliesteri, polietilentereftalato, poliolefine ed acetato di cellulosa, in particolare in forma di pellicola, ed anche metalli, quali Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg o Co e GaAs, Si o SiO₂, su cui deve essere applicato uno strato protettivo o su cui deve essere applicata un'immagine per esempio mediante un'esposizione sotto forma di immagine.

20 Secondo un altro dei suoi aspetti, è un ulteriore argomento dell'invenzione un procedimento per la fotopolimerizzazione di composizioni e di inchiostri fotopolimerizzabili, il quale procedimento comprende:

(i) la preparazione di una composizione fotopolimerizzabile comprendente:

25 - i composti (a) e (b); come definiti sopra; o
- i composti (a), (b) come definiti sopra, ed uno o più componenti scelti tra componenti (c), (d), (e) e (f) come definiti sopra;

(ii) la fotopolimerizzazione della composizione del passaggio I con una sorgente di luce.

30 Secondo una forma di realizzazione preferita, la composizione fotopolimerizzabile utilizzata nel passaggio (i) sopra comprende almeno (a), (b) e (d).

Può essere utilizzato un gran numero dei più vari tipi di sorgenti di luce, la sorgente di luce emettendo a lunghezze d'onda da approssimativamente 200 nm ad approssimativamente 800 nm. Sono adatti sia sorgenti puntiformi che irradiator planari (tappeti di lampade). Esempi sono: lampade ad arco ad elettrodi di carbonio, lampade 35 ad arco allo xeno, irradiator ad arco al mercurio a media pressione, ad alta pressione

ed a bassa pressione, drogati, dove appropriato, con alogenuri metallici (lampade ad alogenuri metallici), lampade a vapori metallici eccitati con microonde, lampade ad eccimeri, tubi fluorescenti superattinici, lampade fluorescenti, lampade ad incandescenza ad argon, lampade flash, riflettori fotografici, diodi ad emissione di luce (LED), fasci di elettroni, raggi X e laser.

Secondo una forma di realizzazione, la suddetta sorgente di luce comprende luce UV in almeno uno tra gli intervalli degli UVA, degli UVB e degli UVC.

Secondo una forma di realizzazione preferita, la suddetta sorgente di luce è una sorgente LED, in particolare sono preferite le sorgenti di luce LED che emettono a lunghezze d'onda comprese tra 365 nm e 420 nm, più preferibilmente a 365 nm, a 385 nm ed a 395 nm.

Secondo l'invenzione la distanza tra la lampada ed il substrato che deve essere esposto può variare a seconda dell'uso desiderato e del tipo e della forza della lampada, per esempio da 0,1 cm a 150 cm, preferibilmente da 1 cm a 50 cm.

La suddetta composizione fotopolimerizzabile può essere applicata anche su un substrato già comprendente uno strato rivestito o stampato. La suddetta composizione fotopolimerizzabile può, dopo fotopolimerizzazione con la suddetta sorgente di luce, essere sovrastampata o rivestita con una o più composizioni adatte per la stampa o per il rivestimento.

L'articolo ottenuto applicando la suddetta composizione fotopolimerizzabile sul suddetto substrato mediante il suddetto mezzo di rivestimento o di stampa, e fotopolimerizzando mediante la suddetta sorgente di luce, con o senza un'ulteriore elaborazione dell'articolo mediante un ulteriore rivestimento o mediante un'ulteriore stampa, rappresenta un ulteriore oggetto di questa invenzione.

Come detto sopra, abbiamo trovato sorprendentemente che i composti di formula (I) e (Ia) sono efficaci come fotoiniziatori e la loro attività è stata misurata per la prima volta. Inoltre, abbiamo trovato che i composti di formula (I) e (Ia) sono molto reattivi con le lampade a LED in sistemi sia chiari che pigmentati.

L'invenzione viene illustrata in dettaglio sotto mediante i seguenti esempi, che sono esemplificativi e non limitanti.

Nel caso di incongruenze tra il nome chimico e la struttura chimica indicata qui, la struttura chimica predomina.

Il legame ondulato



indica che è possibile l'isomeria sia cis che trans.

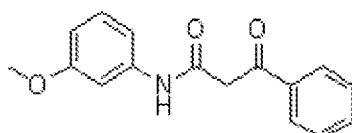
Esempi

Gli spettri ¹H-NMR sono stati registrati con un Bruker Avance 400 MHz o con un Bruker DMX 500 MHz o con un Bruker DMX 600 MHz.

5 Gli spettri infrarosso sono stati registrati con un FT-IR 430 – Jasco.

Esempio 1

Sintesi di

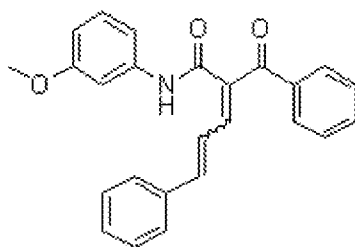


10 19,22 g (156,06 mmoli) di m-anisidina e 25,00 g (130,07 mmoli) di benzoilacetato di etile sono stati disciolti in 75 ml di N,N-dimetilformammide. La miscela di reazione è stata agitata a 150°C per 4 ore eliminando l'etanolo mediante distillazione. L'avanzamento della reazione è stato monitorato mediante TLC. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata lasciata raffreddare, è stata versata in 15 625 ml di acido cloridrico 6M ed è stata estratta con 375 ml di etere dietilico. La fase organica è stata lavata con 375 ml (x2) di acqua, è stata seccata su solfato di sodio anidro, è stata filtrata ed il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo 27,92 g di un olio giallo (resa dell'80%).

¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm): 3,80 (s, 3H), 4,10 (s, 2H), 6,68 (d, 1H), 7,08 (d, 1H), 7,22 (t, 1H), 7,31 (s, 1H), 7,51 (t, 2H), 7,64 (t, 1H), 8,02 (d, 2H), 9,30 (s largo, 1H).

20 Esempio 2

Sintesi di



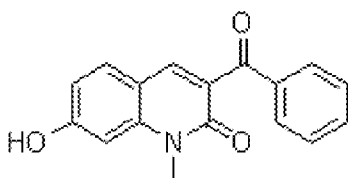
25 Ad una soluzione calda di 22,06 g (81,92 mmoli) dell'esempio 1 e di 10,83 g (81,95 mmoli) di trans-cinnamaldehyde in 220 ml di toluene sono stati aggiunti consecutivamente 0,698 g (8,197 mmoli) di piperidina, 0,492 g (8,193 mmoli) di acido acetico ed 11,03 g di solfato di sodio anidro. La miscela di reazione è stata fatta rifluire

per 1 ora in atmosfera di azoto. L'avanzamento della reazione è stato monitorato mediante TLC. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata lasciata raffreddare, è stata versata in 300 ml di una soluzione salina satura ed è stata estratta con 220 ml di acetato di etile. La fase organica è stata lavata con 300 ml (x3) di acqua, è stata seccata su solfato di sodio anidro, è stata filtrata ed il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo 31,40 g di grezzo come miscela di due regioisomeri.

Il prodotto ottenuto è stato disciolto in 310 ml di tetraidrofurano anidro, è stato raffreddato a 0°C, e 9,66 g (86,09 mmoli) di tert-butossido di potassio sono stati aggiunti lentamente a porzioni con agitazione. Dopo aver mantenuto in agitazione per 10 minuti, 12,81 g (90,25 mmoli) di iodometano sono stati aggiunti con cautela alla reazione. Quindi, la miscela risultante è stata agitata a temperatura ambiente per 1,5 ore in atmosfera di azoto. L'avanzamento della reazione è stato monitorato mediante TLC. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata versata in 150 ml di cloruro di soluzione di ammonio satura, è stata diluita con 150 ml di acqua ed è stata estratta con 300 ml di acetato di etile. La fase organica è stata lavata con 300 ml (x2) di acqua, è stata seccata su solfato di sodio anidro, è stata filtrata ed il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo 32,12 g di grezzo. Il prodotto grezzo è stato utilizzato nel passaggio successivo senza alcuna ulteriore purificazione.

Esempio 3

Sintesi di



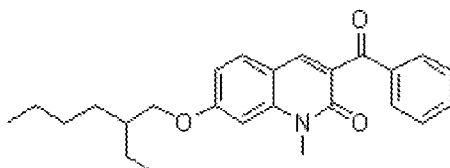
9,16 g (68,70 mmoli) di cloruro di alluminio sono stati aggiunti lentamente a porzioni con agitazione ad una soluzione di 4,55 g (11,45 mmoli come grezzo) dell'esempio 2 in 135 ml di clorobenzene. La miscela risultante è stata scaldata gradualmente a 120°C e quindi è stata agitata a questa temperatura per 1,5 ore. L'avanzamento della reazione è stato monitorato mediante TLC. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata lasciata raffreddare, è stata versata in 450 ml di acqua e ghiaccio ed è stata estratta con 100 ml (x4) di diclorometano/metanolo (80:20). Gli strati organici sono stati raccolti ed il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto. Il prodotto grezzo è stato trattato con

55 ml di toluene/cicloesano (30:70), è stato fatto solidificare ed il solido è stato lavato con agitazione a 100°C per 15 minuti. Quindi, la miscela è stata lasciata raffreddare ed il solido è stato recuperato mediante filtrazione ottenendo 2,56 g di un solido bianco sporco (resa dell'80%).

5 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 3,55 (s, 3H), 6,82 (dd, 1H), 6,88 (d, 1H), 7,50 (t, 2H), 7,62 (t, 1H), 7,70 (d, 1H), 7,79 (d, 2H), 8,10 (s, 1H).

Esempio 4

Sintesi di

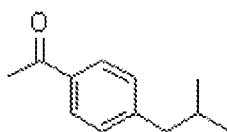


10 Ad una soluzione di 3,20 g (11,46 mmoli) del prodotto preparato nell'esempio 3 in 35 ml di N,N-dimetilformammide sono stati aggiunti consecutivamente 4,75 g (34,37 mmoli) di carbonato di potassio, 0,34 g (2,27 mmoli) di ioduro di sodio e 4,43 g (22,94 mmoli) di 2-etilesil bromuro. La miscela di reazione è stata agitata a 80°C per 8 ore. L'avanzamento della reazione è stato monitorato mediante TLC. Dopo il
15 completamento della reazione, la miscela è stata lasciata raffreddare, è stata versata in 200 ml di acqua ed è stata estratta con 100 ml di toluene. La fase organica è stata lavata con 100 ml (x3) di acqua, è stata seccata su solfato di sodio anidro, è stata filtrata ed il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto. Il prodotto
20 grezzo è stato purificato mediante cromatografia flash su una colonna di gel di silice (etere di petrolio/acetato di etile 80:20) a cui è seguita una cristallizzazione da cicloesano ottenendo 2,50 g di un solido bianco (resa del 56%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 0,90-0,98 (m, 6H), 1,35 (m, 4H), 1,40-1,58 (m, 4H), 1,80 (m, 1H), 3,70 (s, 3H), 3,98 (m, 2H), 6,80 (d, 1H), 6,88 (dd, 1H), 7,43 (t, 2H), 7,55 (m, 2H), 7,85 (d, 2H), 7,95 (s, 1H).

25 Esempio 5

Sintesi di



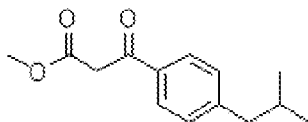
45,90 g (344,23 mmoli) di cloruro di alluminio sono stati aggiunti lentamente a porzioni con agitazione ad una soluzione raffreddata con ghiaccio di 44,00 g (327,82

mmoli) di isobutilbenzene e di 27,02 g (344,20 mmoli) di cloruro di acetile in 200 ml di diclorometano. La miscela risultante è stata agitata a temperatura ambiente per 1 ora in atmosfera di azoto. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata versata in 800 ml di acqua e ghiaccio. La fase organica è stata separata, è stata lavata due
5 volte con acqua, è stata seccata su solfato di sodio anidro, è stata filtrata ed il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo 57,45 g di un olio giallo chiaro (resa del 99%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 0,90 (d, 6H), 1,90 (m, 1H), 2,52 (d, 2H), 2,57 (s, 3H), 7,21 (d, 2H), 7,86 (d, 2H).

10 Esempio 6

Sintesi di

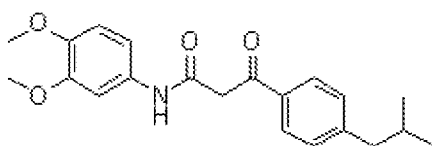


16,90 g (312,85 mmoli) di metossido di sodio sono stati aggiunti lentamente a porzioni in 20 minuti con agitazione a 90°C ad una miscela di 50,00 g (283,67 mmoli)
15 dell'esempio 5 e di 255,50 g (2836,37 mmoli) di carbonato di dimetile in 240 ml di toluene. La miscela è stata agitata a 90°C per 1 ora eliminando il metanolo mediante distillazione. Dopo aver mantenuto in agitazione per 1 ora, ulteriori 53,50 g (593,92 mmoli) di carbonato di dimetile in 50 ml di toluene sono stati aggiunti alla miscela. Quindi la temperatura è stata lasciata salire ancora a 90°C ed ulteriori 16,90 g (312,85
20 mmoli) di metossido di sodio sono stati aggiunti lentamente a porzioni in 20 minuti. La miscela è stata agitata a 90°C per un'altra ora eliminando il metanolo mediante distillazione. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata lasciata raffreddare, è stata versata in 600 ml di acido cloridrico al 12% ed è stata estratta con 200 ml di acetato di etile. La fase organica è stata lavata con 300 ml (x2) di acqua, è
25 stata seccata su solfato di sodio anidro, è stata filtrata ed il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo 66,52 g di un olio giallo (resa del 100%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 0,89 (d, 6H), 1,90 (m, 1H), 2,52 (d, 2H), 3,73 (s, 3H), 3,98 (s, 2H), 7,23 (d, 2H), 7,85 (d, 2H).

Esempio 7

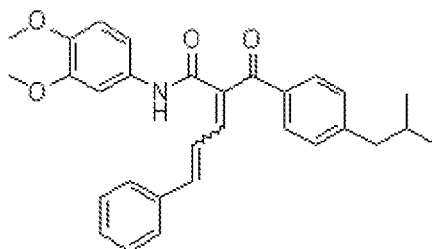
30 Sintesi di



8,20 g (53,53 mmoli) di 3,4-dimetossianilina ed 11,40 g (48,66 mmoli) dell'esempio 6 sono stati disciolti in 120 ml di N,N-dimetilformammide. La miscela di reazione è stata agitata a 150°C per 3 ore eliminando il metanolo mediante distillazione. L'avanzamento della reazione è stato monitorato mediante TLC. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata lasciata raffreddare, è stata diluita con 300 ml di toluene/acetato di etile (60:40) ed è stata versata in 500 ml di acido cloridrico 6M. La fase organica è stata separata ed è stata lavata con 500 ml (x3) di acqua, è stata seccata su solfato di sodio anidro, è stata filtrata ed il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo 17,00 g di un solido grigio (resa del 98%).

¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm): 0,90 (d, 6H), 1,90 (m, 1H), 2,52 (d, 2H), 3,84 (s, 3H), 3,87 (s, 3H), 4,07 (s, 2H), 6,80 (d, 1H), 7,01 (dd, 1H), 7,27 (d, 2H), 7,30 (d, 1H), 7,93 (d, 2H), 9,25 (s largo, 1H).

15 Esempio 8
 Sintesi di

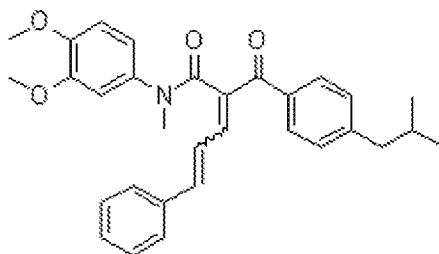


Ad una soluzione calda di 17,00 g (47,83 mmoli) dell'esempio 7 e di 6,32 g (47,82 mmoli) di trans-cinnamaldehyde in 200 ml di toluene sono stati aggiunti consecutivamente 0,407 g (4,78 mmoli) di piperidina, 0,287 g (4,78 mmoli) di acido acetico e 8,50 g di solfato di sodio anidro. La miscela di reazione è stata fatta rifluire per 1 ora in atmosfera di azoto. L'avanzamento della reazione è stato monitorato mediante TLC. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata lasciata raffreddare, è stata versata in 400 ml di una soluzione salina satura ed è stata estratta con 200 ml (x2) di diclorometano. La fase organica è stata lavata con 200 ml (x3) di acqua, è stata seccata su solfato di sodio anidro, è stata filtrata ed il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo 22,40 g di grezzo come miscela di

due regioisomeri. Il prodotto grezzo è stato utilizzato nel passaggio successivo senza alcuna ulteriore purificazione.

Esempio 9

Sintesi di



5

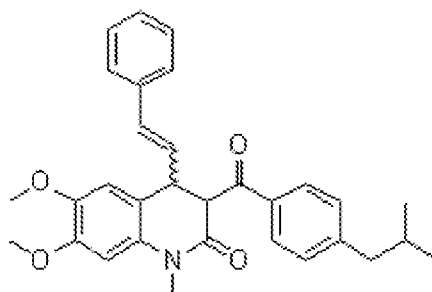
5,77 g (51,42 mmoli) di tert-butossido di potassio sono stati aggiunti lentamente a porzioni con agitazione ad una soluzione raffreddata con ghiaccio di 22,40 g (47,70 mmoli come grezzo) dell'esempio 8 in 300 ml di tetraidrofurano anidro. Dopo aver mantenuto in agitazione per 10 minuti, 7,65 g (53,90 mmoli) di iodometano sono stati aggiunti con cautela alla reazione. Quindi la miscela risultante è stata agitata a temperatura ambiente per 1,5 ore in atmosfera di azoto. L'avanzamento della reazione è stato monitorato mediante TLC. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata versata in 200 ml di una soluzione satura di cloruro di ammonio, è stata diluita con 200 ml di acqua ed è stata estratta con 300 ml di acetato di etile. La fase organica è stata lavata con 400 ml (x2) di acqua, è stata seccata su solfato di sodio anidro, è stata filtrata ed il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo 23,00 g di prodotto grezzo che è stato utilizzato direttamente nel passaggio successivo.

10

Esempio 10

20

Sintesi di



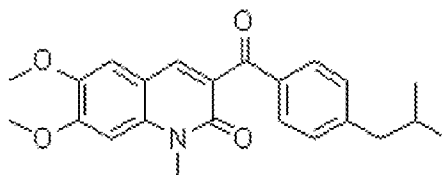
34,06 g (354,39 mmoli) di acido metansolfonico sono stati aggiunti lentamente con agitazione ad una soluzione di 23,00 g (47,56 mmoli come grezzo) dell'esempio 9 in 460 ml di diclorometano. Dopo aver mantenuto in agitazione per 10-15 minuti a

temperatura ambiente, la miscela di reazione è stata versata in 800 ml di acqua. La fase organica è stata separata e lavata con 800 ml (x2) di acqua, è stata seccata su solfato di sodio anidro, è stata filtrata ed il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto. Il prodotto grezzo è stato purificato mediante cromatografia flash su una colonna di gel di silice (toluene/acetato di etile 90:10) a cui è seguita una cristallizzazione da cicloesano ottenendo 10,11 g di un solido bianco sporco (resa del 44%).

¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm): 0,90 (d, 6H), 1,90 (m, 1H), 2,52 (d, 2H), 3,46 (s, 3H), 3,83 (s, 3H), 3,95 (s, 3H), 4,15 (t, 1H), 4,68 (d, 1H), 6,22 (dd, 1H), 6,48 (d, 1H), 6,67 (s, 1H), 6,71 (s, 1H), 7,22-7,35 (m, 7H), 7,91 (d, 2H).

Esempio 11

Sintesi di

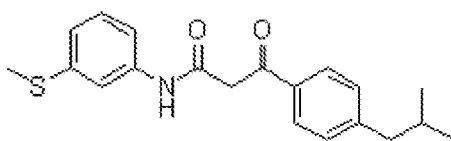


8,00 g (16,54 mmoli) dell'esempio 10 sono stati disciolti con agitazione vigorosa in 59,20 g (615,96 mmoli) di acido metansolfonico. La miscela di reazione è stata agitata a temperatura ambiente per 4 ore. L'avanzamento della reazione è stato monitorato mediante TLC. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata versata in 800 ml di acqua ed è stata estratta con 300 ml di diclorometano. La fase organica è stata lavata in sequenza con 300 ml di una soluzione satura di bicarbonato di sodio e quindi con 300 ml di acqua, è stata seccata su solfato di sodio anidro, è stata filtrata ed il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto. Il prodotto grezzo è stato purificato mediante cromatografia flash su una colonna di gel di silice (toluene/acetato di etile 65:35) a cui è seguita una cristallizzazione da cicloesano/acetato di etile (75:25) ottenendo 1,85 g di un solido bianco-giallo (resa del 29%).

¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm): 0,90 (d, 6H), 1,90 (m, 1H), 2,52 (d, 2H), 3,74 (s, 3H), 3,93 (s, 3H), 4,04 (s, 3H), 6,80 (s, 1H), 7,00 (s, 1H), 7,20 (d, 2H), 7,79 (d, 2H), 7,88 (s, 1H).

Esempio 12

Sintesi di

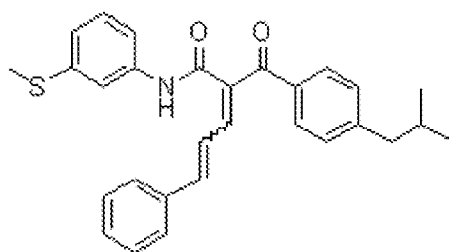


4,95 g (35,55 mmoli) di 3-(metiltio)anilina e 7,57 g (32,31 mmoli) dell'esempio 6 sono stati disciolti in 80 ml di N,N-dimetilformammide. La miscela di reazione è stata agitata a 150°C per 4 ore eliminando il metanolo mediante distillazione. L'avanzamento della reazione è stato monitorato mediante TLC. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata lasciata raffreddare, è stata versata in 400 ml di acido cloridrico 6M ed è stata estratta con 300 ml di etere dietilico. La fase organica è stata lavata con 300 ml (x2) di acqua, è stata seccata su solfato di sodio anidro, è stata filtrata ed il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo 10,37 g di un olio giallo (resa del 94%).

¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm): 0,90 (d, 6H), 1,90 (m, 1H), 2,47 (s, 3H), 2,54 (d, 2H), 4,07 (s, 2H), 7,00 (d, 1H), 7,21 (t, 1H), 7,27 (d, 2H), 7,32 (d, 1H), 7,55 (s, 1H), 7,93 (d, 2H), 9,40 (s largo, 1H).

Esempio 13

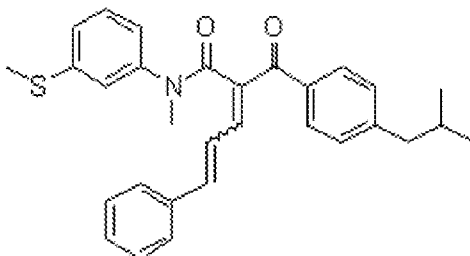
15 Sintesi di



Ad una soluzione calda di 10,00 g (29,29 mmoli) dell'esempio 12 e di 3,87 g (29,28 mmoli) di trans-cinnamaldehyde in 120 ml di toluene sono stati aggiunti consecutivamente 0,249 g (2,92 mmoli) di piperidina, 0,175 g (2,91 mmoli) di acido acetico e 5,00 g di solfato di sodio anidro. La miscela di reazione è stata fatta rifluire per 1 ora in atmosfera di azoto. L'avanzamento della reazione è stato monitorato mediante TLC. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata lasciata raffreddare, è stata versata in 250 ml di una soluzione salina satura ed è stata estratta con 150 ml (x2) di diclorometano. La fase organica è stata lavata con 150 ml (x3) di acqua, è stata seccata su solfato di sodio anidro, è stata filtrata ed il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo 13,00 g di grezzo come miscela di

due regioisomeri. Il prodotto grezzo è stato utilizzato nel passaggio successivo senza alcuna ulteriore purificazione.

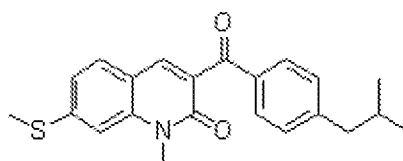
Esempio 14



5 3,36 g (29,94 mmoli) di tert-butossido di potassio sono stati aggiunti lentamente a porzioni con agitazione ad una soluzione raffreddata con ghiaccio di 13,00 g (28,53 mmoli come grezzo) dell'esempio 13 in 180 ml di tetraidrofurano anidro. Dopo aver mantenuto in agitazione per 10 minuti, 4,45 g (31,35 mmoli) di iodometano sono stati aggiunti con cautela alla reazione. Quindi la miscela risultante è stata agitata a
10 temperatura ambiente per 1,5 ore in atmosfera di azoto. L'avanzamento della reazione è stato monitorato mediante TLC. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata versata in 100 ml di una soluzione satura di cloruro di ammonio, è stata diluita con 100 ml di acqua ed è stata estratta con 200 ml di acetato di etile. La fase organica è stata lavata con 200 ml (x2) di acqua, è stata seccata su solfato di sodio anidro, è
15 stata filtrata ed il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo 13,40 g di grezzo. Il prodotto grezzo è stato utilizzato nel passaggio successivo senza alcuna ulteriore purificazione.

Esempio 15

Sintesi di



20

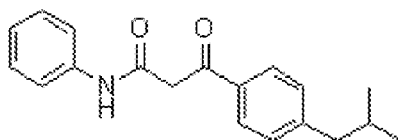
18,06 g (135,44 mmoli) di cloruro di alluminio sono stati aggiunti lentamente a porzioni con agitazione ad una soluzione di 10,60 g (22,57 mmoli come grezzo) dell'esempio 14 in 300 ml di clorobenzene. La miscela risultante è stata scaldata gradualmente a 120°C e quindi è stata agitata a questa temperatura per 1 ora.
25 L'avanzamento della reazione è stato monitorato mediante TLC. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata lasciata raffreddare, è stata versata in

1.000 ml di acqua e ghiaccio ed è stata estratta con 300 ml di diclorometano. La fase organica è stata lavata con 800 ml di acqua/soluzione salina satura (75:25), è stata seccata su solfato di sodio anidro, è stata filtrata ed il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto. Il prodotto grezzo è stato purificato mediante
5 cromatografia flash su una colonna di gel di silice (toluene/acetato di etile 90:10) a cui è seguita una cristallizzazione da cicloesano/acetato di etile (75:25) ottenendo 1,07 g di un solido bianco (resa del 13%).

¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm): 0,94 (d, 6H), 1,91 (m, 1H), 2,55 (d, 2H), 2,63 (s, 3H),
3,75 (s, 3H), 7,15 (dd, 1H), 7,19 (d, 1H), 7,24 (d, 2H), 7,54 (d, 1H), 7,82 (d, 2H), 7,91
10 (s, 1H).

Esempio 16

Sintesi di

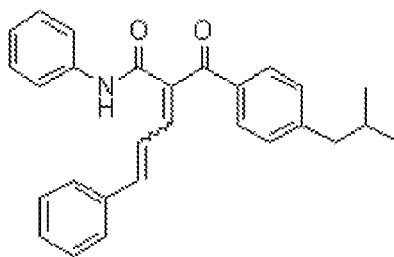


2,38 g (25,56 mmoli) di anilina e 5,00 g (21,34 mmoli) dell'esempio 6 sono stati
15 disciolti in 60 ml di N,N-dimetilformammide. La miscela di reazione è stata agitata a 150°C per 3,5 ore eliminando il metanolo mediante distillazione. L'avanzamento della reazione è stato monitorato mediante TLC. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata lasciata raffreddare, è stata versata in 300 ml di acido cloridrico 6M ed è stata estratta con 250 ml di etere dietilico. La fase organica è stata lavata con 250 ml
20 (x2) di acqua, è stata seccata su solfato di sodio anidro, è stata filtrata ed il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo 5,97 g di un solido bianco sporco (resa del 95%).

¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm): 0,90 (d, 6H), 1,90 (m, 1H), 2,54 (d, 2H), 4,07 (s, 2H),
7,10 (t, 1H), 7,25 (d, 2H), 7,35 (t, 2H), 7,60 (d, 2H), 7,95 (d, 2H), 9,35 (s largo, 1H).

25 Esempio 17

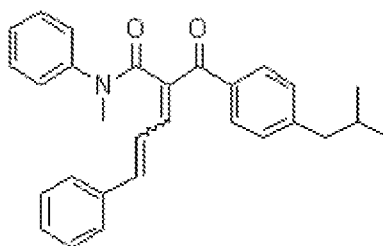
Sintesi di



Ad una soluzione calda di 5,90 g (19,97 mmoli) dell'esempio 16 e di 2,64 g (19,98 mmoli) di trans-cinnamaldehyde in 70 ml di toluene sono stati aggiunti consecutivamente 0,170 g (2,00 mmoli) di piperidina, 0,120 g (2,00 mmoli) di acido acetico e 2,95 g di solfato di sodio anidro. La miscela di reazione è stata fatta rifluire per 1 ora in atmosfera di azoto. L'avanzamento della reazione è stato monitorato mediante TLC. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata lasciata raffreddare, è stata versata in 175 ml di una soluzione salina satura ed è stata estratta con 70 ml (x2) di diclorometano. La fase organica è stata lavata con 175 ml (x3) di acqua, è stata seccata su solfato di sodio anidro, è stata filtrata ed il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo 8,17 g di grezzo come miscela di due regioisomeri. Il prodotto grezzo è stato utilizzato nel passaggio successivo senza alcuna ulteriore purificazione.

Esempio 18

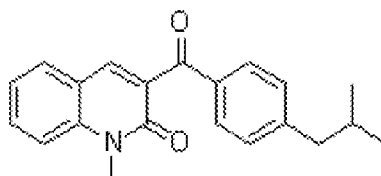
15 Sintesi di



2,35 g (20,94 mmoli) di tert-butossido di potassio sono stati aggiunti lentamente a porzioni con agitazione ad una soluzione raffreddata con ghiaccio di 8,17 g (19,95 mmoli come grezzo) dell'esempio 17 in 125 ml di tetraidrofurano anidro. Dopo aver mantenuto in agitazione per 10 minuti, 3,11 g (21,91 mmoli) di iodometano sono stati aggiunti con cautela alla reazione. Quindi la miscela risultante è stata agitata a temperatura ambiente per 1,5 ore in atmosfera di azoto. L'avanzamento della reazione è stato monitorato mediante TLC. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata versata in 50 ml di una soluzione satura di cloruro di ammonio, è stata diluita con 100 ml di acqua ed è stata estratta con 150 ml di acetato di etile. La fase organica è

stata lavata con 150 ml (x2) di acqua, è stata seccata su solfato di sodio anidro, è stata filtrata ed il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo 8,45 g di grezzo. Il prodotto grezzo è stato utilizzato nel passaggio successivo senza alcuna ulteriore purificazione.

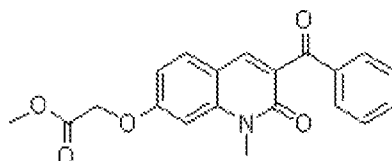
5 Esempio 19
 Sintesi di



8,40 g (19,83 mmoli) dell'esempio 18 sono stati disciolti con agitazione vigorosa in 51,80 g (538,97 mmoli) di acido metansolfonico. La miscela di reazione è stata
10 agitata a 55°C per 1,5 ore. L'avanzamento della reazione è stato monitorato mediante TLC. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata versata in 600 ml di acqua ed è stata estratta con 300 ml di diclorometano. La fase organica è stata lavata con 300 ml (x2) di acqua, è stata seccata su solfato di sodio anidro, è stata filtrata ed il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto. Il prodotto grezzo è stato
15 purificato mediante cromatografia flash su una colonna di gel di silice (toluene/acetato di etile 85:15) a cui è seguita una cristallizzazione da cicloesano/acetato di etile (90:10) ottenendo 2,58 g di un solido bianco (41% di resa).

¹H-NMR (DMSO-d₆, δ ppm): 0,88 (d, 6H), 1,90 (m, 1H), 2,54 (d, 2H), 3,67 (s, 3H), 7,29-7,38 (m, 3H), 7,63 (d, 1H), 7,71-7,78 (m, 3H), 7,85 (dd, 1H), 8,17 (s, 1H).

20 Esempio 20
 Sintesi di



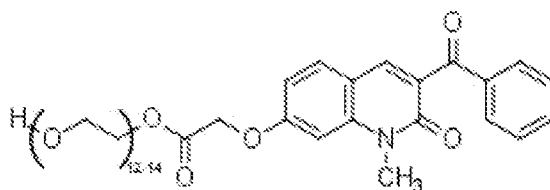
Ad una miscela di 3,50 g (12,53 mmoli) dell'esempio 3 in 70 ml di N,N-dimetilformammide sono stati aggiunti 1,82 g (13,16 mmoli) di carbonato di potassio.
25 Dopo aver agitato a temperatura ambiente per 10 minuti, 1,50 g (13,82 mmoli) di cloroacetato di metile sono stati aggiunti alla miscela. La miscela di reazione è stata agitata a temperatura ambiente per 1,5 ore e quindi a 65°C per 1,5 ore. L'avanzamento della reazione è stato monitorato mediante TLC. Dopo il completamento della reazione,

la miscela è stata lasciata raffreddare e quindi è stata versata in 250 ml di acido cloridrico 1M. Il precipitato risultante è stato rimosso mediante filtrazione, è stato sospeso in 35 ml di toluene ed è stato lavato con agitazione a 100°C per 15 minuti. Quindi la miscela è stata lasciata raffreddare ed il solido è stato recuperato mediante filtrazione ottenendo 3,94 g di un solido bianco (resa dell'89%).

¹H-NMR (DMSO-d₆, δ ppm): 3,62 (s, 3H), 3,75 (s, 3H), 5,05 (s, 2H), 7,01 (dd, 1H), 7,06 (d, 1H), 7,51 (t, 2H), 7,63 (t, 1H), 7,82 (m, 3H), 8,15 (s, 1H).

Esempio 21

Sintesi di



10

0,096 g (0,197 mmoli) di acetilacetato di zirconio(IV) sono stati aggiunti con agitazione ad una miscela calda di 0,690 g (1,964 mmoli) dell'esempio 20 e di 2,946 g (4,910 mmoli) di polietilenglicole 600 in 6,9 ml di toluene. La miscela di reazione è stata agitata a 105°C per 2,5 ore eliminando il metanolo mediante distillazione. Quindi sono stati aggiunti ulteriori 0,048 g (0,098 mmoli) di acetilacetato di zirconio(IV) e la miscela di reazione è stata agitata a 105°C per un'altra ora eliminando il metanolo mediante distillazione. L'avanzamento della reazione è stato monitorato mediante TLC. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata lasciata raffreddare, è stata disciolta in 30 ml di diclorometano/EtOAc (50:50) ed è stata lavata con 30 ml di acido cloridrico 1M. Il precipitato marrone scuro ottenuto durante la lavorazione è stato rimosso mediante filtrazione attraverso uno strato di Celite e le fasi sono state separate. La fase organica è stata lavata con 30 ml (x4) di acqua, è stata seccata su solfato di sodio anidro, è stata filtrata ed il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo 1,33 g di un marrone olio giallo chiaro (resa del 74%).

15

20

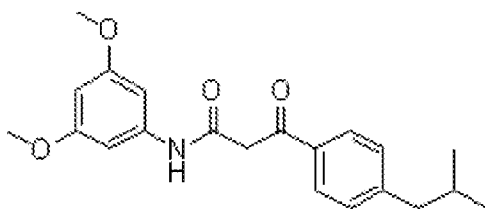
25

¹H-NMR (DMSO-d₆, δ ppm): 3,30-3,58 (m, 48 h), 3,62-3,67 (m, 5H), 4,29 (m, 2H), 5,06 (s, 2H), 7,01 (dd, 1H), 7,06 (d, 1H), 7,51 (t, 2H), 7,65 (t, 1H), 7,80 (m, 3H), 8,15 (s, 1H).

Esempio 22

30

Sintesi di

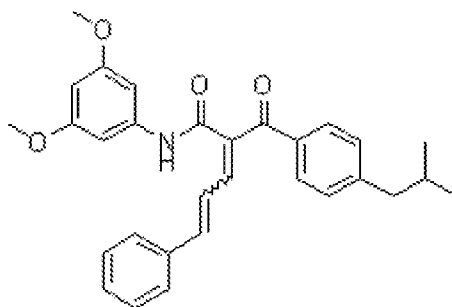


8,05 g (52,55 mmoli) di 3,5-dimetossianilina e 11,20 g (47,80 mmoli) dell'esempio 6 sono stati disciolti in 100 ml di N,N-dimetilformammide. La miscela di reazione è stata agitata a 150°C per 4 ore eliminando il metanolo mediante distillazione. L'avanzamento della reazione è stato monitorato mediante TLC. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata lasciata raffreddare, è stata versata in 500 ml di acido cloridrico 6M ed è stata estratta con 250 ml di acetato di etile/toluene (1:1). La fase organica è stata separata e lavata con 300 ml (x3) di acqua, è stata seccata su solfato di sodio anidro, è stata filtrata ed il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo 16,88 g di un solido bianco sporco (resa del 99%).

¹H-NMR (DMSO-d₆, δ ppm): 0,87 (d, 6H), 1,89 (m, 1H), 2,53 (d, 2H), 3,71 (s, 6H), 4,10 (s, 2H), 6,23 (t, 1H), 6,84 (d, 2H), 7,33 (d, 2H), 7,93 (d, 2H).

Esempio 23

15 Sintesi di

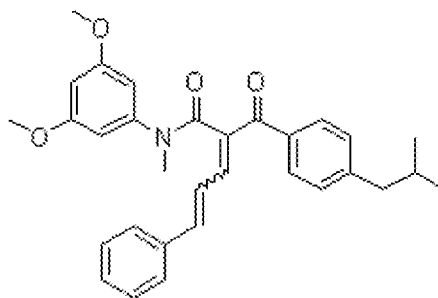


Ad una soluzione calda di 16,88 g (47,49 mmoli) dell'esempio 22 e di 6,28 g (47,52 mmoli) di trans-cinnamaldehyde in 170 ml di toluene sono stati aggiunti consecutivamente 0,405 g (4,76 mmoli) di piperidina, 0,285 g (4,75 mmoli) di acido acetico ed 8,44 g di solfato di sodio anidro. La miscela di reazione è stata fatta rifluire per 1 ora in atmosfera di azoto. L'avanzamento della reazione è stato monitorato mediante TLC. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata lasciata raffreddare, è stata versata in 200 ml di una soluzione salina satura ed è stata estratta con 200 ml di acetato di etile. La fase organica è stata lavata con 200 ml (x3) di acqua, è stata seccata su solfato di sodio anidro, è stata filtrata ed il solvente rimosso

mediante distillazione sottovuoto ottenendo 22,30 g di grezzo come miscela di due regioisomeri. Il prodotto grezzo è stato utilizzato nel passaggio successivo senza alcuna ulteriore purificazione.

Esempio 24

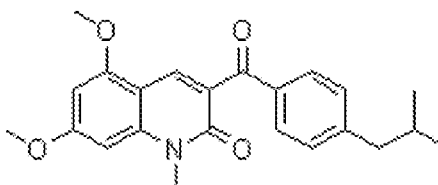
5 Sintesi di



10 5,60 g (49,91 mmoli) di tert-butossido di potassio sono stati aggiunti lentamente a porzioni con agitazione ad una soluzione raffreddata con ghiaccio di 22,30 g (47,49 mmoli come grezzo) dell'esempio 23 in 223 ml di tetraidrofurano anidro. Dopo aver mantenuto in agitazione per 10 minuti, 7,41 g (52,21 mmoli) di iodometano sono stati aggiunti con cautela alla reazione. Quindi la miscela risultante è stata agitata a temperatura ambiente per 1,5 ore in atmosfera di azoto. L'avanzamento della reazione è stato monitorato mediante TLC. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata versata in 100 ml di una soluzione satura di cloruro di ammonio, è stata diluita con 100 ml di acqua ed è stata estratta con 150 ml di acetato di etile. La fase organica è stata lavata con 100 ml (x2) di acqua, è stata seccata su solfato di sodio anidro, è stata filtrata ed il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo 22,26 g di grezzo. Il prodotto grezzo è stato utilizzato nel passaggio successivo senza alcuna ulteriore purificazione.

20 Esempio 25

Sintesi di



25 22,26 g (46,03 mmoli) dell'esempio 24 sono stati disciolti con agitazione vigorosa in 164,39 g (1710,44 mmoli) di acido metansolfonico. La miscela di reazione è stata agitata a temperatura ambiente per 24 ore. L'avanzamento della reazione è stato

monitorato mediante TLC. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata versata in 500 ml di acqua fredda ed è stata estratta con 250 ml di diclorometano. La fase organica è stata lavata in con 300 ml di acqua e con una soluzione salina satura, è stata seccata su solfato di sodio anidro, è stata filtrata ed il solvente è stato rimosso
5 mediante distillazione sottovuoto. Il prodotto grezzo è stato purificato mediante cromatografia flash su una colonna di gel di silice (toluene/acetato di etile 75:25) a cui è seguita una cristallizzazione da cicloesano/acetato di etile (71:29) ottenendo 1,71 g di un solido bianco (resa 10%).

¹H-NMR (DMSO-d₆, δ ppm): 0,88 (d, 6H), 1,88 (m, 1H), 2,53 (d, 2H), 3,62 (s, 3H), 3,93 (s, 3H), 3,97 (s, 3H), 6,54 (d, 1H), 6,62 (d, 1H), 7,28 (d, 2H), 7,70 (d, 2H), 8,14 (s, 1H).

Prove comparative

I chetochinoloni dell'invenzione, sono stati confrontati con 4,4-bis(dietilammino)benzofenone (COMP-1).

15 Esempio 12.1

Prove comparative

Esempio 12.1.1.

Formulazione trasparente

Le composizioni fotopolimerizzabili per le prove sono state preparate sciogliendo i fotoiniziatori ed il coinziatore, Esacure[®] EDB (IGM Resins B.V.) ad una
20 concentrazione del 3% in peso (in peso) ciascuno in una miscela 99,5:0,5 in peso di Ebecryl[®] 605 e di Ebecryl[®] 350 (Allnex).

Le composizioni fotopolimerizzabili, poste nell'alloggiamento per i campioni di un FT-IR (FT-IR 430-Jasco), sono state esposte ad una lampada LED (400 nm) posiziona
25 ta ad una distanza di 25 mm dal campione e ad un angolo di 30°. Gli spettri IR sono stati ottenuti ad intervalli di tempo costanti durante la fotopolimerizzazione e la riduzione nel tempo dell'area dei picchi a 1408 ed a 810 cm⁻¹ assegnati ai doppi legami acrilici è stata determinata utilizzando il programma IR. Questo permette di quantificare il grado di polimerizzazione e quindi l'efficienza del fotoinziatore.

30 I risultati, espressi come % di polimerizzazione nel tempo, vengono riportati nella tabella 1.

Tabella 1.

Tabella 1.

fotoiniziatore	lampada LED		lampada a Hg	
	dopo 0,5"	dopo 2"	dopo 0,2"	dopo 1"
COMP-1*	23	44	0	2
esempio 4	51	57	56	66
esempio 11	57	58	53	60
esempio 15	62	73	65	72
esempio 19	37	47	51	61
esempio 25	60	67	59	68

* comparativo

Queste prove confermano che i composti di formula (I) e (Ia) sono molto reattivi come fotoiniziatori.

Esempio 12.1.2.

5 Lampada LED per inchiostro ciano per getto d'inchiostro (400 nm)

Le composizioni fotopolimerizzabili per la prova sono state preparate sciogliendo i fotoiniziatori ed il coiniziatore, Esacure® EDB (IGM Resins B.V.) ad una concentrazione del 5% in peso (in peso) ciascuno in un inchiostro ciano per getto d'inchiostro.

10 Le composizioni fotopolimerizzabili, poste nell'alloggiamento del campione di un FT-IR (FT-IR 430-Jasco), sono state esposte ad una lampada LED (400 nm) posizionata ad una distanza di 25 mm dal campione e ad un angolo di 30°. Gli spettri IR sono stati ottenuti ad intervalli di tempo costanti durante la fotopolimerizzazione e la riduzione nel tempo dell'area dei picchi a 1408 ed a 810 cm⁻¹ assegnati ai doppi legami acrilici è stata determinata utilizzando il programma IR. Questo permette di quantificare il grado di polimerizzazione e quindi l'efficienza del fotoiniziatore.

15 I risultati espressi come % di polimerizzazione nel tempo, vengono riportati nella tabella 2.

Tabella 2.

Tabella 2.

fotoiniziatore	lampada LED		lampada a Hg	
	dopo 0,5"	dopo 2"	dopo 1"	dopo 3"
COMP-1*	38	63	6	11
esempio 4	59	73	51	83
esempio 11	56	72	27	27

esempio 15	72	82	49	86
esempio 19	56	66	9	13
esempio 25	58	73	59	87

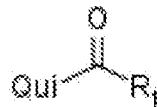
*comparativo

Queste prove confermano la reattività elevata dei composti di formula (I) e (Ia) anche in sistemi pigmentati.

Rivendicazioni

1. Composizione fotopolimerizzabile comprendente:

- a) dal 50% al 99,9%, preferibilmente dal 70% al 98,9% in peso, sulla base del contenuto totale della composizione, escludendo l'acqua e gli eventuali solventi, di almeno un composto etilenicamente insaturo; e
- b) dallo 0,1% al 35%, preferibilmente dallo 0,1% al 20%, e più preferibilmente dallo 0,2% al 15% in peso, sulla base del contenuto totale della composizione, escludendo l'acqua e gli eventuali solventi, di almeno un composto di formula (I)

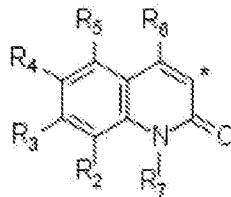


I

in cui:

R₁ è un gruppo C1-C20 alchile sostituito o non sostituito, un arile sostituito o non sostituito o un eteroarile sostituito o non sostituito.

Qui è un gruppo chinolone di formula:



(A)

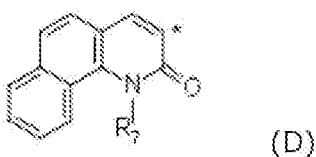
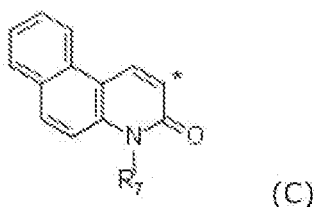
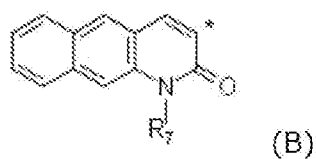
in cui:

R₂, R₃, R₄ ed R₅ sono, indipendentemente l'uno dall'altro, idrogeno, C1-C20 alchile sostituito o non sostituito, -N(C1-C6 alchile)₂, piperidino, morfolino, piperazino, -O-R₈, -S-R₈, -O-[CH₂]_n-COOR₈ o -S-[CH₂]_n-COOR₈ dove n=1-8 ed R₈ è idrogeno, C1-C20 alchile sostituito o non sostituito, C1-C50 alchile che è interrotto da uno o più ossigeni e che può terminare con un gruppo idrossi, C1-C20 alchile, C2-C12 alchenile, arile sostituito o non sostituito, eteroarile o C5-C6 cicloalchile;

R₆ è idrogeno, un gruppo idrossi o un gruppo C1-C4 alchile;

R₇ è idrogeno o un gruppo C1-C10 alchile;

o Qui è un gruppo nafto-chinolone sostituito o non sostituito di formula:

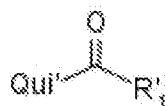


in cui l'asterisco indica l'atomo di carbonio che è legato al gruppo cheto della formula (I).

2. Composizione fotopolimerizzabile della rivendicazione 1, in cui R₁ della formula (I) è un gruppo arile sostituito o non sostituito, un gruppo fenile sostituito o non sostituito.
3. Composizione fotopolimerizzabile delle rivendicazioni 1 o 2 in cui Qui della formula (I) è un gruppo chinolone di formula (A) in cui almeno uno tra R₂, R₃, R₄ ed R₅ è differente dall'idrogeno.
4. Composizione fotopolimerizzabile di una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 3, in cui R₆ della formula (I) è preferibilmente idrogeno.
5. Composizione fotopolimerizzabile di una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 4, in cui R₇ della formula (I) è preferibilmente a C1-C8 alchile.
6. Composizione fotopolimerizzabile di una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 5, comprendente inoltre uno o più dei seguenti componenti:
 - c) dallo 0,01% al 15% in peso sulla base del contenuto totale della composizione, escludendo l'acqua e gli eventuali solventi, di uno o più fotosensibilizzatori; e/o
 - d) dallo 0,2% al 15% in peso sulla base del contenuto totale della composizione, escludendo l'acqua e gli eventuali solventi, di acceleratori/coiniziatori; e/o

- e) dallo 0,5% al 15% in peso sulla base del contenuto totale della composizione, escludendo l'acqua e gli eventuali solventi, uno o più ulteriori fotoiniziatori; e/o
- f) additivi convenzionali.

5 7. Fotoinziatore di formula (Ia):

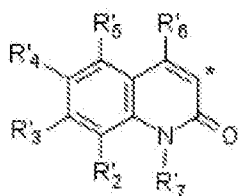


(Ia)

in cui:

R₁ è un arile sostituito o non sostituito o un eteroarile sostituito o non sostituito;

Qui' è un gruppo chinolone di formula:



(A')

10

in cui:

R₂, R₃, R₄ ed R₅ sono, indipendentemente l'uno dall'altro, C2-C20 alchile sostituito o non sostituito, -N(C1-C6 alchile)₂, piperidino, morfolino, piperazino, -O-R₈, -S-R₈, -O-[CH₂]_n-COOR₈ o -S-[CH₂]_n-COOR₈ dove n=1-8 ed R₈ è idrogeno, C1-C20 alchile sostituito o non sostituito, C1-C50 alchile che è interrotto da uno o più ossigeni e che può terminare con un gruppo idrossi, C1-C20 alchile, C2-C12 alchenile, arile sostituito o non sostituito, eteroarile o C5-C6 cicloalchile;

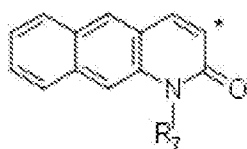
15

R₆ è idrogeno o un gruppo C1-C4 alchile;

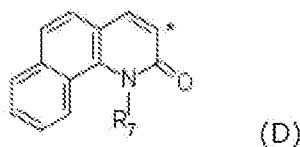
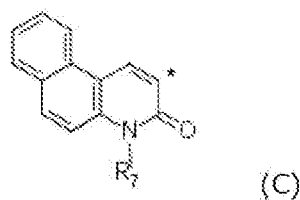
20

R₇ è un gruppo C1-C10 alchile;

o Qui' è un gruppo nafto-chinolone sostituito o non sostituito di formula:



(B)



in cui l'asterisco indica l'atomo di carbonio che è legato al gruppo cheto della formula (Ia).

- 5
8. Composto della rivendicazione 7, in cui formula (Ia) R'_1 è un gruppo arile sostituito o non sostituito.
9. Composto della rivendicazione 7 o 8, in cui formula (Ia) Qui' è un gruppo chinolone di formula (A') in cui almeno uno tra R'_2 , R'_3 , R'_4 ed R'_5 è -O- R_8 o -S- R_8 ed R_8 è un C1-C20 alchile.
- 10
10. Composto di una qualsiasi delle rivendicazioni da 7 a 9, in cui R'_6 della formula (Ia) è preferibilmente idrogeno.
11. Composto di una qualsiasi delle rivendicazioni da 7 a 10, in cui R'_7 della formula (Ia) è preferibilmente un C1-C8 alchile.
12. Composto della rivendicazione 7, in cui Qui' della formula (Ia) è un gruppo chinolone di formula (A'), in cui R'_6 è idrogeno, almeno due tra R'_2 , R'_3 , R'_4 ed R'_5 sono un gruppo -O- R_8 ed R_8 è un gruppo C1-C20 alchile.
- 15
13. Procedimento per la fotopolimerizzazione di composizioni e di inchiostri fotopolimerizzabili, che comprende i seguenti passaggi:
- (i) preparazione di una composizione fotopolimerizzabile comprendente:
- i composti (a) e (b); come definiti nella rivendicazione 1 o
 - 20 - i composti (a), (b) come definiti nella rivendicazione 6, ed uno o più componenti scelti tra i componenti (c), (d), (e) e (f) come definiti nella rivendicazione 6, preferibilmente (d);
- (ii) fotopolimerizzazione della composizione del passaggio (i) con una sorgente di luce.
- 25
14. Procedimento della rivendicazione 13 caratterizzato dal fatto che la suddetta sorgente di luce comprende luce UV in almeno uno tra gli intervalli degli UVA, degli UVB e degli UVC.

15. Procedimento della rivendicazione 13 caratterizzato dal fatto che la suddetta sorgente di luce è una sorgente LED che emette nell'intervallo da 350 a 420 nm.
- 5 16. Procedimento di una qualsiasi delle rivendicazioni da 13 a 15, comprendente inoltre il passaggio di applicazione della suddetta composizione fotopolimerizzabile su un substrato prima della sua fotopolimerizzazione.
- 10 17. Articolo di produzione ottenuto secondo il procedimento di una delle rivendicazioni da 13 a 16 o mediante stampa tridimensionale di una miscela comprendente la composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 6 o un composto secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 7 a 12.