



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 324 983**

51 Int. Cl.:

G03F 7/029 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

C07F 9/32 (2006.01)

C07F 9/53 (2006.01)

C07F 9/572 (2006.01)

C07F 9/6533 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02796226 .5**

96 Fecha de presentación : **13.08.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1423757**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.06.2004**

54

Título: **Óxidos y sulfuros de mono- y bis-acilfosfina batocrómicos y su utilización como fotoiniciadores.**

30

Prioridad: **21.08.2001 CH 1542/01**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.08.2009

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.08.2009

73

Titular/es: **Ciba Holding Inc.**
Klybeckstrasse 141
4057 Basel, CH

72

Inventor/es: **Wolf, Jean-Pierre y**
Hug, Gebhard

74

Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 324 983 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

Óxidos y sulfuros de mono- y bis-acilfosfina batocrómicos y su utilización como fotoiniciadores.

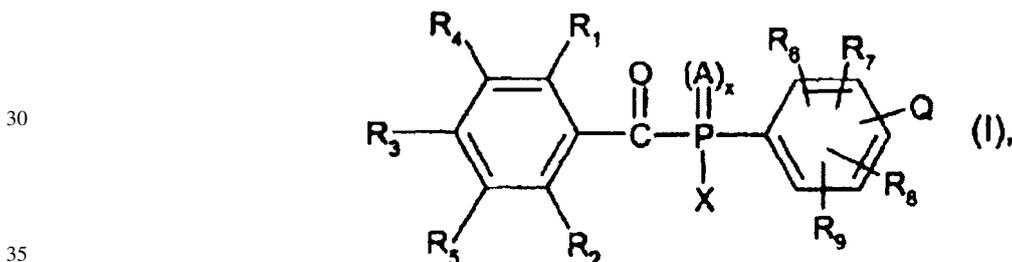
5 La presente solicitud está relacionada con los óxidos y sulfuros de mono- y bis-acilfosfina batocrómicos, con los materiales de partida para la preparación de estos compuestos, y con la preparación y utilización de los compuestos como fotoiniciadores.

10 La utilización de óxidos y sulfuros de mono- y bis-acilfosfina como fotoiniciadores es conocido y se ha publicado, por ejemplo, en las patentes US 4 292 152, US 4 737 593 y EP 495 752. La US 6 399 805 y GB 2 365 430 describen procesos selectivos para la preparación de asimétricos óxidos y sulfuros de mono- y bis-acilfosfina, y la síntesis de los materiales de partida utilizados en tal proceso. Además la WO 00/32612 describe un proceso de preparación de óxidos y sulfuros de mono- y bis-acilfosfina. La DE 31 39 984 está dirigida al proceso de preparación de óxidos de mono-acilfosfina, mientras que el objeto de la PE 0 600 373 es un proceso para preparar ésteres de alquilo y arilo del ácido arilfosfónico.

20 En la materia, es de gran importancia el tener disponibles los materiales de partida para la preparación de óxidos y sulfuros de acilfosfina. Son de particular interés los compuestos que son activos cuando se irradian con luz de una longitud de onda relativamente larga, es decir, que absorben luz de esa longitud de onda.

Se ha descubierto que los procesos de preparación anteriormente mencionados dan lugar a nuevos fotoiniciadores de óxidos y sulfuros de mono- y bis-acilfosfina batocrómicos. De acuerdo con esto, la invención está relacionada con los compuestos de fórmula I

25



35

en los que

40 A es S o O;

x es 0 o 1;

45 Q es SR₁₀ o N(R₁₁)(R₁₂);

R₁ y R₂ son el uno independientemente del otro alquilo C₁-C₂₄, OR₁₀, CF₃ o halógeno;

R₃, R₄ y R₅ son el uno independientemente del otro hidrógeno, alquilo C₁-C₂₄, OR₁₀ o halógeno;

50 o dos de los radicales R₁, R₂, R₃, R₄ y/o R₅ juntos forman un alqueno C₁-C₂₀ que está ininterrumpido o está interrumpido por un O, S o NR₁₃;

55 R₆, R₇, R₈ y R₉ son el uno independientemente del otro hidrógeno, alquilo C₁-C₂₄; alquilo C₂-C₂₄ que está interrumpido una o más veces por átomos de O no consecutivos y que no está sustituido o está sustituido por OH y/o SH; o R₆, R₇, R₈ y R₉ son OR₁₀, halógeno o fenilo que no está sustituido o está sustituido una o más veces por alquilo C₁-C₄;

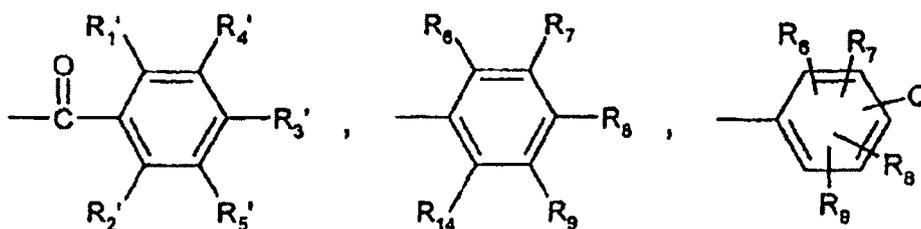
60 R₁₀, R₁₁ y R₁₂ son el uno independientemente del otro hidrógeno, alquilo C₁-C₂₄, alqueno C₂-C₂₄, cicloalquilo C₃-C₈, fenilo, bencilo, o alquilo C₂-C₂₀ que está interrumpido una o más veces por átomos de O no consecutivos y que no está sustituido o está sustituido por OH y/o SH; o R₁₁ y R₁₂ junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 5 o 6 miembros, que también pueden contener átomos de O o S o un grupo NR₁₃;

65 R₁₃ es hidrógeno, fenilo, alcoxi C₁-C₁₂, alquilo C₁-C₁₂, o alquilo C₂-C₁₂ que está interrumpido una o más veces por O o S y que no está sustituido o está sustituido por OH y/o SH;

X es

5

10



o OR_{10} o X es alquilo C_1-C_{24} que no está sustituido o está sustituido una o más veces por OR_{15} , SR_{15} , $N(R_{16})(R_{17})$, fenilo, halógeno, CN, $-N=C=A$,

15

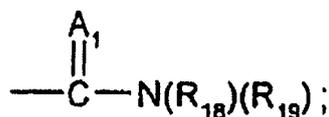
20



y/o por

25

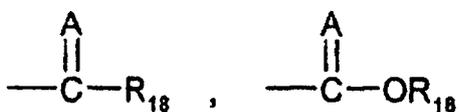
30



o X es alquilo C_2-C_{24} que está interrumpido una o más veces por O, S o NR_{13} y que no está sustituido o está sustituido por OR_{15} , SR_{15} , $N(R_{16})(R_{17})$, fenilo, halógeno,

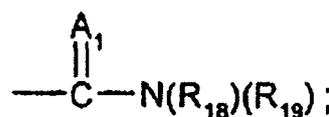
35

40



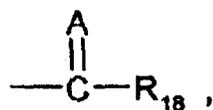
y/o por

45

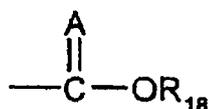


o X es alcoxi C_1-C_{24} que no está interrumpido o está interrumpido una o más veces por O, S o NR_{13} y que no está sustituido o está sustituido una o más veces por OR_{15} , SR_{15} , $N(R_{16})(R_{17})$, fenilo, CN, $-N=C=A$,

55



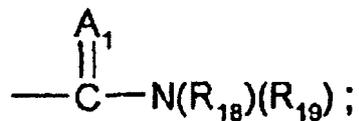
60



65

y/o por

5



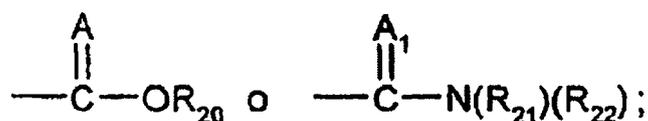
o X es

10



15

20

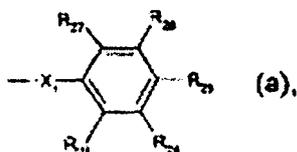


25

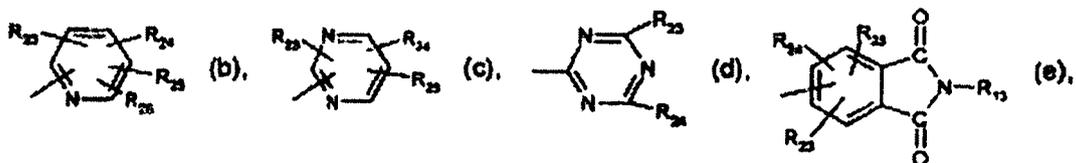
o X es cicloalquilo C₃-C₂₄ que no está sustituido o está sustituido por alquilo C₁-C₂₀, OR₁₀, CF₃ o por halógeno; o alqueno C₂-C₂₄ que no está sustituido o está sustituido por arilo C₆-C₁₄, CN, (CO)OR₁₅ o por (CO)N(R₁₈)(R₁₉);

o X es cicloalqueno C₃-C₂₄ o es uno de los radicales

30

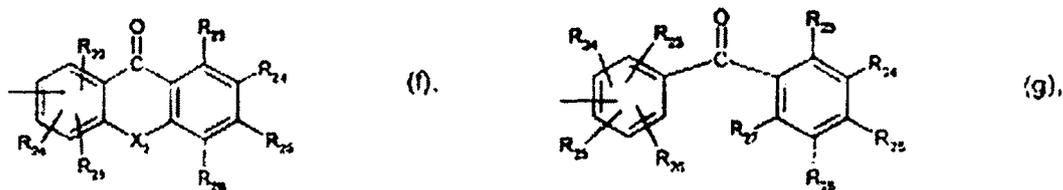


35



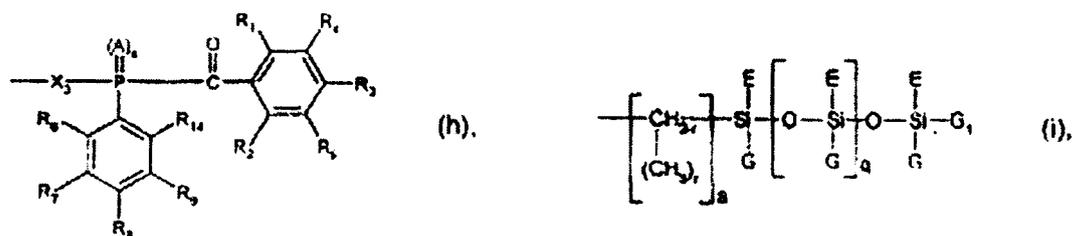
40

45



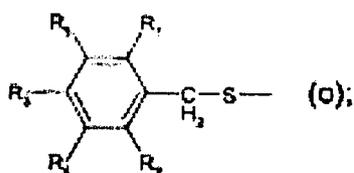
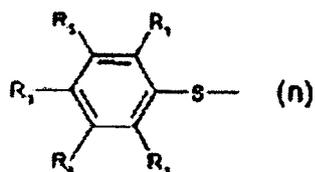
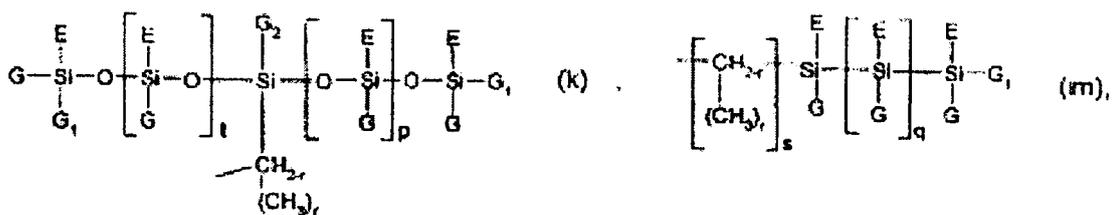
50

55



60

65



o X es tioalquilo C₁-C₂₄ en el que el radical alquilo no está interrumpido o está interrumpido una o más veces por O o S no consecutivos y que no está sustituido o está sustituido por OR₁₅, SR₁₅ y/o halógeno;

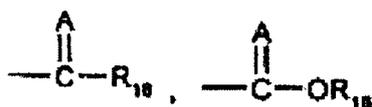
A1 es O, S o NR₂₁;

R₁₄ tiene uno de los significados proporcionados para R₆, R₇, R₈ y R₉;

R₁' y R₂' cada uno de ellos de forma independiente del otro tienen uno de los significados proporcionados para R₁ y R₂;

R₃, R₄ y R₅' cada uno de ellos de forma independiente del resto tienen uno de los significados proporcionados para R₃, R₄ y R₅;

R₁₅, R₁₆ y R₁₇ cada uno de ellos de forma independiente del resto tienen uno de los significados proporcionados para R₁₀ o es un radical



o



ES 2 324 983 T3

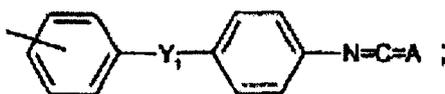
R₁₈ y R₁₉ son el uno independientemente del otro hidrógeno, alquilo C₁-C₂₄, alquenilo C₂-C₁₂, cicloalquilo C₃-C₈, fenilo, bencilo; o alquilo C₂-C₂₀ que está interrumpido una o más veces por O o S y que no está sustituido o está sustituido por OH;

5 R₂₀ es alquilo C₁-C₂₀ que está sustituido una o más veces por OR₁₅ o halógeno; o es alquilo C₂-C₂₀ que está interrumpido una o más veces por átomos de O no consecutivos y que no está sustituido o está sustituido una o más veces por OR₁₅ o halógeno; o R₂₀ es alquenilo C₂-C₂₀ o alquinilo C₂-C₁₂; o R₂₀ es cicloalquenilo C₃-C₁₂ que está sustituido una o más veces por halógeno, NO₂, alquilo C₁-C₆, OR₁₀ o por C(O)OR₁₈; o es arilalquilo C₇-C₁₆ o arilcicloalquilo C₈-C₁₆;

10 R₂₁ y R₂₂ son el uno independientemente del otro hidrógeno; alquilo C₁-C₂₀ que está sustituido una o más veces por OR₁₅, halógeno, estirilo, metilestirilo o por -N=C=A; o alquilo C₂-C₂₀ que está interrumpido una o más veces por átomos de O no consecutivos y que no está sustituido o está sustituido una o más veces por OR₁₅, halógeno, estirilo o por metilestirilo; o R₂₁ y R₂₂ son el uno independientemente del otro alquenilo C₂-C₁₂; cicloalquilo C₃-C₁₂ que está sustituido por -N=C=A o -CH₂-N=C=A y que puede estar adicionalmente sustituido por uno o más sustituyentes alquilo C₁-C₄; o R₂₁ y R₂₂ son el uno independientemente del otro arilo C₆-C₁₄ que no está sustituido o está sustituido una o más veces por halógeno, NO₂, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₄, OR₁₀, -N=C=A, -CH₂-N=C=A o por C(O)OR₁₈; o R₂₁ y R₂₂ son arilalquilo C₇-C₁₆; o R₂₁ y R₂₂ juntos forman un arilcicloalquilo C₈-C₁₆; o R₂₁ y R₂₂ son el uno independientemente del otro



o



Y₁ es O, S, SO, SO₂, CH₂, C(CH₃)₂, CHCH₃, C(CF₃)₂, (CO) o un enlace directo;

35 R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆ y R₂₇ tienen uno de los significados proporcionados para R₆ o son NO₂, CN, SO₂R₂₈, OSO₂R₂₄, CF₃, CCl₃ o halógeno;

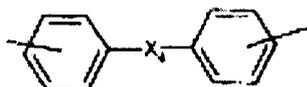
R₂₈ es alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₁-C₁₂ sustituido por halógeno, fenilo, o fenilo sustituido por OR₁₅ y/o SR₁₅;

40 X₁ es CH₂, CHCH₃ o C(CH₃)₂;

X₂ es S, O, CH₂, C=O, NR₁₃ o un enlace directo;

45 X₃ es alquilenilo C₁-C₂₄; alquilenilo C₂-C₂₄ interrumpido una o más veces por O, S o NR₁₃; alquenilenilo C₂-C₂₄; alquenilenilo C₂-C₂₄ interrumpido una o más veces por O, S o NR₁₃; cicloalquilenilo C₃-C₂₄; cicloalquilenilo C₃-C₂₄ interrumpido una o más veces por O, S o NR₁₃; cicloalquenilenilo C₃-C₂₄; o cicloalquenilenilo C₃-C₂₄ interrumpido una o más veces por O, S o NR₁₃; los radicales alquilenilo C₁-C₂₄, alquilenilo C₂-C₂₄, alquenilenilo C₂-C₂₄, cicloalquilenilo C₃-C₂₄ y cicloalquenilenilo C₃-C₂₄ que no está sustituido o está sustituido por OR₁₀, SR₁₀, N(R₁₁)(R₁₂) y/o por halógeno;

50 o X₃ es uno de los radicales fenileno,



y

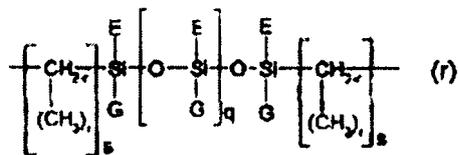


65 aquellos radicales que no están sustituidos o están sustituidos en el anillo aromático por alquilo C₁-C₂₀; alquilo C₂-C₂₀ que está interrumpido una o más veces por átomos de O no consecutivos y que no está sustituido o está sustituido por OH y/o SH; OR₁₀, SR₁₀, N(R₁₁)(R₁₂), fenilo, halógeno, NO₂, CN, (CO)-OR₁₈, (CO)-R₁₈, (CO)-N(R₁₈)(R₁₈), SO₂R₂₈, OSO₂R₂₈, CF₃ y/o por CCl₃;

ES 2 324 983 T3

o X₃ es a grupo

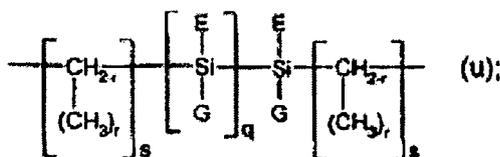
5



10

o

15



20

25 o X₄ es S, O, CH₂, CHCH₃, C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, CO, SO o SO₂;

X₅ y X₆ son el uno independientemente del otro CH₂, CHCH₃ o C(CH₃)₂;

r es 0, 1 o 2;

30

s es un número de 1 a 12;

q es un número de 0 a 50;

35

t y p son cada uno de ellos un número de 0 a 20;

y E, G, G₁ y G₂ son el uno independientemente del otro alquilo C₁-C₁₂ que no está sustituido o está sustituido por halógeno, o fenilo que no está sustituido o está sustituido por uno o más sustituyentes alquilo C₁-C₄.

40

El alquilo C₁-C₂₄ es lineal o ramificado y es, por ejemplo, alquilo C₂-C₂₄, C₁-C₂₀, C₁-C₁₈, C₁-C₁₂, C₁-C₈, C₁-C₆ o C₁-C₄. Son ejemplos metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, 2,4,4-trimetil-pentilo, 2-etilhexilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, icosilo y tetraicosilo.

45

Por ejemplo, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ y R₉ y también R₁' , R₂' , R₃' , R₄' y R₅' como alquilo son alquilo C₁-C₈, especialmente alquilo C₁-C₆, preferiblemente alquilo C₁-C₄, más especialmente metilo.

Los alquilo C₁-C₂₀, C₁-C₁₈, C₁-C₁₂, C₁-C₆ y C₁-C₄ son asimismo lineales o ramificados y tienen por ejemplo los significados proporcionados anteriormente hasta el número apropiado de átomos de carbono.

50

El alquilo C₂-C₂₄ que está interrumpido una o más veces por O, S o NR₁₃, por ejemplo está interrumpido de 1 a 9 veces, por ejemplo de 1 a 7 veces, o una vez o dos, por O, S o NR₁₃. Cuando los radicales están interrumpidos por una pluralidad de O, S o NR₁₃, los átomos de O, átomos de S o grupos NR₁₃, como podría ser el caso, éstos están separados el uno del otro por al menos un grupo metileno. Los átomos de O, átomos de S o grupos NR₁₃ por lo tanto no son directamente consecutivos. El radical alquilo puede ser lineal o ramificado. Así se obtienen por ejemplo unidades estructurales como -CH₂-O-CH₃, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₃, -[CH₂CH₂O]_z-CH₃ en el que z = 1 a 9, -(CH₂CH₂O)₇CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₃, -CH₂SCH₃ y CH₂-N(CH₃)₂.

55

Los alquilo C₂-C₂₀, C₂-C₁₈ y C₂-C₁₂ que están interrumpidos por O y posiblemente por S son asimismo lineales o ramificados y pueden tener por ejemplo, el significado proporcionado anteriormente hasta el número de átomos de carbono indicados. También en este caso los átomos de O son no consecutivos.

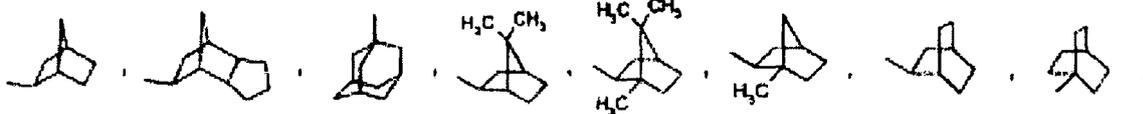
60

Cicloalquilo C₃-C₂₄, por ejemplo cicloalquilo C₅-C₁₂, C₃-C₁₂ o C₃-C₈, indica un sistema de anillos alquilo tanto sencillos como enlazados. Además, los radicales también pueden contener grupos alquilo lineales o ramificados (como se ha descrito anteriormente hasta el número apropiado de átomos de carbono). Son ejemplos el ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, ciclododecilo, cicloicosilo, adamantilo, especialmente ciclopentilo y ciclohexilo, preferiblemente ciclohexilo. Otros ejemplos son

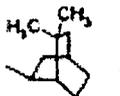
65



5



10



15

20 cicloalquilo C₃-C₈, por ejemplo cicloalquilo C₃-C₆, pueden tener los significados proporcionados anteriormente hasta el número apropiado de átomos de carbono. El cicloalquilo C₃-C₂₄ sustituido por alquilo C₁-C₂₀, OR₁₀, CF₃ o halógeno es preferiblemente tri- o di-sustituido en las posiciones 2,4,6 o 2,6 del anillo cicloalquilo. Son preferibles el 2,4,6-trimetilciclohexilo y 2,6-dimetoxiciclohexilo.

25 Los radicales alquenilo C₂-C₂₄ son mono- o poli-insaturados y también lineales o ramificados y son, por ejemplo, alquenilo C₂-C₁₈, C₂-C₈, C₂-C₆ o C₂-C₄. Son ejemplos vinilo, alilo, metalilo, 1,1-dimetilalilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 1,3-pentadienilo, 1-hexenilo, 1-octenilo, decenilo y dodecenilo, especialmente alilo. Alquenilo C₂-C₁₈ es como se ha definido anteriormente hasta el número apropiado de átomos de carbono. Cuando los radicales alquenilo C₂-C₂₄ están interrumpidos por ejemplo por O, las siguientes estructuras, por ejemplo, se incluyen: -(CH₂)_y-O-(CH₂)_x-CH=CH₂,
 30 -(CH₂)_y-O-(CH₂)_x-C(CH₃)=CH₂ y -(CH₂)_y-O-CH=CH₂ en el que x e y son el uno independientemente del otro un número de 1 a 21.

35 Cicloalquenilo C₃-C₂₄, por ejemplo cicloalquenilo C₅-C₁₂, C₃-C₁₂ o C₃-C₈, indica un sistema de anillo alquilo tanto sencillo como enlazado y puede ser mono- o poli-insaturado, por ejemplo mono- o di-insaturado. Además, los radicales también pueden contener grupos alquilo lineales o ramificados (como se ha descrito anteriormente hasta el número apropiado de átomos de carbono). Son ejemplos el ciclopropenilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, ciclooctenilo, ciclododecenilo, cicloicosenilo, especialmente ciclopentenilo y ciclohexenilo, preferiblemente ciclohexenilo.

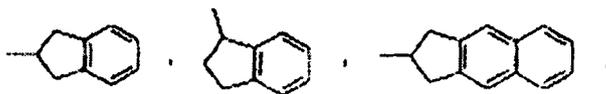
40 El alquinilo C₂-C₁₂ es mono- o poli-insaturado, lineal o ramificado y es por ejemplo alquinilo C₂-C₈, C₂-C₆ o C₂-C₄. Son ejemplos etinilo, propinilo, butinilo, 1-butinilo, 3-butinilo, 2-butinilo, pentinilo, hexinilo, 2-hexinilo, 5-hexinilo, octinilo, etc.

45 El arilo C₆-C₁₄ es, por ejemplo, arilo C₆-C₁₂ o C₆-C₁₀. Son ejemplos fenilo, naftilo, bifenililo, antracilo y fenantrilo, preferiblemente fenilo o naftilo, especialmente fenilo.

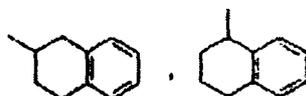
50 El arilalquilo C₇-C₁₆ es, por ejemplo, arilalquilo C₇-C₁₁. El radical alquilo en este grupo puede ser lineal o ramificado. Son ejemplos bencilo, feniletilo, α-metilbencilo, fenilpentilo, fenilhexilo, α,α-dimetilbencilo y naftilmetilo, especialmente bencilo. El arilalquilo C₇-C₁₁ sustituido es de mono- a tetra-sustituido, por ejemplo mono-, di- o tri-sustituido, especialmente mono- o di-sustituido, en el anillo arilo.

El arilcicloalquilo C₈-C₁₆ es por ejemplo arilcicloalquilo C₉-C₁₆ o C₉-C₁₃ e indica un cicloalquilo que está fusionado a uno o más anillos arilo. Son ejemplos

55



60



65

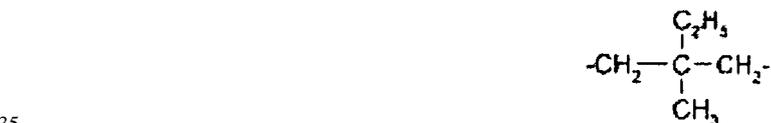
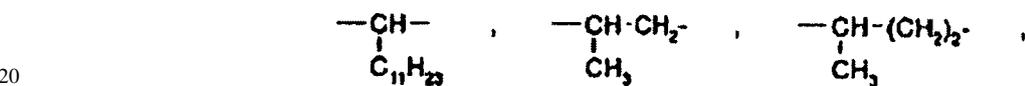
etc.

ES 2 324 983 T3

Alcoxi C₁-C₁₂ indica radicales lineales o ramificados y es, por ejemplo, alcoxi C₁-C₁₀, C₁-C₈, C₁-C₆ o C₁-C₄. Son ejemplos metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butiloxi, sec-butiloxi, isobutiloxi, terc-butiloxi, pentiloxi, hexiloxi, heptiloxi, 2,4,4-trimetilpentiloxi, 2-etilhexiloxi, octiloxi, noniloxi, deciloxi y dodeciloxi, especialmente metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butiloxi, sec-butiloxi, isobutiloxi y terc-butiloxi, preferiblemente metoxi.

5 Tioalquilo C₁-C₂₄ indica radicales lineales o ramificados y es, por ejemplo, tioalquilo C₁-C₁₂, C₁-C₁₀, C₁-C₈, C₁-C₆ o C₁-C₄. Son ejemplos metiltio, etiltio, propiltio, isopropiltio, n-butiltio, sec-butiltio, isobutiltio, tertbutiltio, pentiltio, hexiltio, heptiltio, 2,4,4-trimetilpentiltio, 2-etilhexiltio, octiltio, noniltio, deciltio, dodeciltio, icosiltio, especialmente metiltio, etiltio, propiltio, isopropiltio, n-butiltio, sec-butiltio, isobutiltio y terc-butiltio, preferiblemente metiltio.
10 Tioalquilo C₁-C₈ es asimismo lineal o ramificado y es, por ejemplo, como se ha definido anteriormente hasta el número apropiado de átomos de carbono.

Alquileno C₁-C₂₄ es lineal o ramificado y es por ejemplo alquileno C₁-C₂₀, C₁-C₁₂, C₁-C₈, C₂-C₈ o C₁-C₄, como metileno, etileno, propileno, isopropileno, n-butileno, sec-butileno, isobutileno, terc-butileno, pentileno, hexileno, 15 heptileno, octileno, nonileno, decileno, dodecileno, tetradecileno, heptadecileno, octadecileno, icosileno o por ejemplo alquileno C₁-C₁₂, como etileno, decileno,



El alquileno C₂-C₁₈ es también lineal o ramificado, por ejemplo alquileno C₂-C₈ o C₂-C₄, y es como se ha definido anteriormente hasta el número apropiado de átomos de carbono.

40 Cuando el alquileno C₂-C₂₄ está interrumpido una o más veces por O, S o NR₁₃, está interrumpido, por ejemplo, de 1 a 9 veces, por ejemplo de 1 a 7 veces o una vez o dos, por O, S o NR₁₃, dando lugar así por ejemplo a unidades estructurales como -CH₂-OCH₂-, -CH₂CH₂₇-O-CH₂CH₂-, -[CH₂CH₂O]_z- en el que z = 1 a 9, -(CH₂CH₂O)₇CH₂CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-S-CH₂-, -CH₂CH₂₇-S-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-S-CH₂CH₂CH₂-, -(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-, -CH₂-(NR₁₃)-CH₂- y -CH₂CH₂-(NR₁₃)-CH₂CH₂-. Los radicales alquileno pueden ser lineales o 45 ramificados y, cuando los radicales alquileno están interrumpidos por una pluralidad de O, S o grupos NR₁₃, los átomos de O, átomos de S y grupos NR₁₃ no son consecutivos pero están separados el uno del otro por al menos un grupo metileno.

El alquilenilo C₂-C₂₄ es mono- o poli-insaturado y lineal o ramificado y es por ejemplo alquilenilo C₂-C₁₈ o C₂-C₈. 50 Son ejemplos etenileno, propenileno, butenileno, pentenileno, hexenileno, octenileno, por ejemplo 1-propenileno, 1-butenileno, 3-butenileno, 2-butenileno, 1,3-pentadienileno, 5-hexenileno y 7-octenileno.

El alquilenilo C₂-C₂₄ está interrumpido una o más veces por O, S o NR₁₃ es mono- o poli-insaturado y lineal o 55 ramificado y, por ejemplo, está interrumpido de 1 a 9 veces, por ejemplo de 1 a 7 veces o una o dos veces, por O, S o NR₁₃, y cuando hay presente una pluralidad de O, S o NR₁₃, éstos están separados el uno del otro por al menos un grupo metileno. Los significados de alquilenilo C₂-C₂₄ son como se han descrito anteriormente.

El cicloalquilenilo C₃-C₂₄ es lineal o ramificado y puede indicar un anillo sencillo o un anillo enlazado alquilo, por ejemplo cicloalquilenilo C₃-C₂₀, C₃-C₁₈, C₃-C₁₂, C₄-C₁₈, C₄-C₁₂ o C₄-C₈, por ejemplo ciclopentileno, ciclohexileno, 60 ciclooctileno, ciclododecileno, especialmente ciclopentileno y ciclohexileno, preferiblemente ciclohexileno. Sin embargo, el cicloalquilenilo C₄-C₁₈, asimismo indica unidades estructurales como



ES 2 324 983 T3

en la que r y s son el uno independientemente del otro de 0 a 12 y la suma de r + s es ≤ 12, o

5



en la que r y s son el uno independientemente del otro de 0 a 13 y la suma de r+s es ≤ 13.

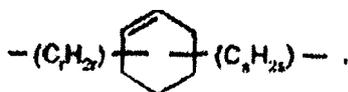
10

El cicloalquileno C₄-C₁₈ interrumpido una o más veces por O, S o NR₁₃ indica una unidad cicloalquileno como se ha descrito anteriormente que puede ser estar interrumpido tanto en la unidad del anillo como en la unidad de la cadena lateral, por ejemplo, de 1 a 9 veces, de 1 a 7 veces o una o dos veces por O, S o NR₁₃.

15

El cicloalquileno C₃-C₂₄ es lineal o ramificado y puede ser un anillo sencillo o enlazado y es mono- o poli-insaturado. Es, por ejemplo, cicloalquenileno C₃-C₁₂ o C₃-C₈, por ejemplo ciclopentenileno, ciclohexenileno, ciclooctenileno, ciclododecenileno, especialmente ciclopentenileno o ciclohexenileno, preferiblemente ciclohexenileno. Sin embargo, cicloalquenileno C₃-C₂₄, asimismo indica unidades estructurales como

20



25



30

en la que r y s son el uno independientemente del otro de 0 a 12 y la suma de r + s es ≤ 12, o

35



o

40



45

en la que r y s son el uno independientemente del otro de 0 a 13 y la suma de r + s es ≤ 13.

50

Cicloalquileno C₅-C₁₈ es como se ha definido anteriormente para el cicloalquileno C₃-C₂₄ hasta el número apropiado de átomos de carbono.

El cicloalquileno C₃-C₂₄ interrumpido una o más veces por O, S o NR₁₃ indica una unidad cicloalquileno como se ha descrito anteriormente que puede estar interrumpida tanto en la unidad del anillo como en la unidad de la cadena lateral, por ejemplo, de 1 a 9 veces, de 1 a 7 veces o una o dos veces por O, S o NR₁₃. Son ejemplos

55



60

y



65

Halógeno es flúor, cloro, bromo o yodo, especialmente flúor, cloro o bromo, preferiblemente cloro. R₁, R₁' , R₂, R₂' , R₃ y R₃' como halógeno son especialmente cloro.

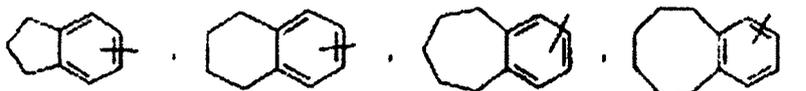
ES 2 324 983 T3

Cuando dos de los radicales R_1, R_2, R_3, R_4 y/o R_5 o dos de los radicales R_1', R_2', R_3', R_4' y R_5' son alquilenos C_1-C_{12} , se forman las siguientes estructuras, por ejemplo:

5



10



15

“Estirilo” y “metilestirilo” son

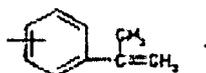
20



25

y

30



35

“-N=C=A” es un radical -NCO o -NCS.

El cicloalquilo sustituido por -N=C=A y alquilo C_1-C_4 es por ejemplo isocianato de isoforona.

40

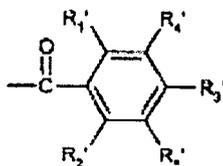
Cuando R_{11} y R_{12} junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 5 o 6 miembros que también puede contener átomos de O o S o un grupo NR_{13} , éste puede ser por ejemplo un anillo saturado o insaturado, por ejemplo aziridina, pirrol, pirrolidina, oxazol, tiazol, piridina, 1,3-diazina, 1,2-diazina, piperidina o morfolina.

45

El término “y/o” en relación a la presente solicitud significa que pueden estar presentes no sólo una de las alternativas definidas (sustituyentes) sino que pueden estar presentes juntas varias de las alternativas diferentes definidas (sustituyentes), es decir pueden estar presentes mezclas de diferentes alternativas (sustituyentes). El término “al menos uno” pretende indicar “uno o más de uno”, por ejemplo uno, dos o tres, preferiblemente uno o dos.

Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención en los que X es un radical

50



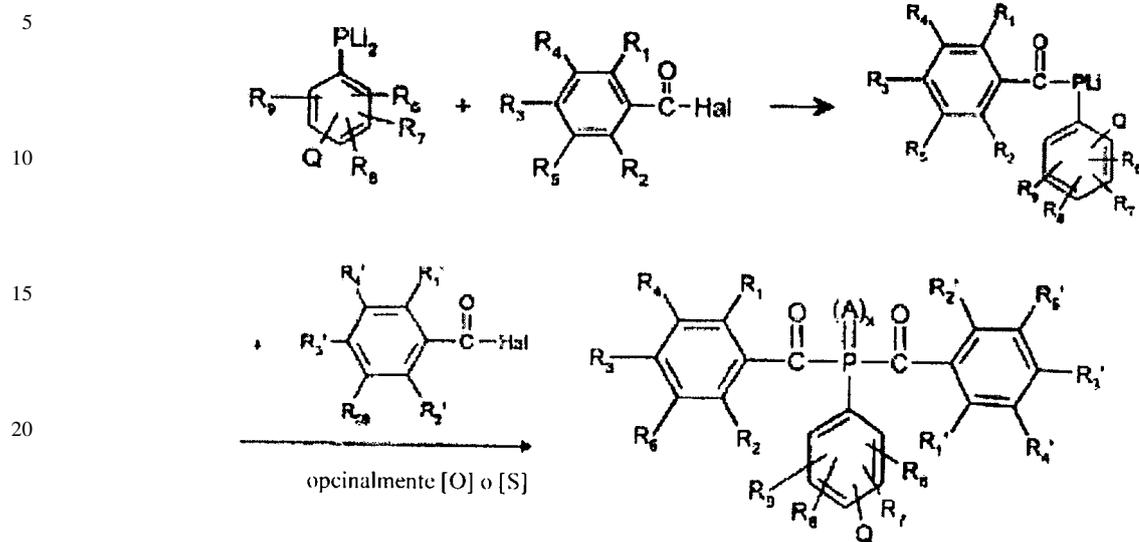
55

60

65

ES 2 324 983 T3

(es decir las bisacilfosfinas, óxidos o sulfuros) puede obtenerse mediante la reacción de una fosfina dimetalada con haluros ácidos:



$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, Q, R_1', R_2', R_3', R_4', R_5', x$ y A son como se han definido anteriormente. Hal es un átomo de halógeno, especialmente Cl.

Para la adición del segundo haluro ácido, también es posible utilizar el mismo haluro que se ha utilizado en el primer paso. Así, pueden obtenerse óxidos de bisacilfosfina "simétricos" de fórmula I, es decir aquellos que los que los dos grupos acilo son idénticos.

La reacción de los materiales de partida se realiza de forma ventajosa con una proporción molar de 1:1, pero un ligero exceso, por ejemplo hasta un 20%, de uno u otro componente no es crítica. En ese caso también se formará el producto deseado, pero la proporción de producto secundario no deseado puede verse afectada.

La reacción se realiza de forma ventajosa en un solvente. Es posible utilizar como solventes especialmente los éteres que son líquidos a presión normal y a temperatura ambiente. Son ejemplos el éter de dimetilo, éter de dietilo, éter de metilpropilo, 1,2-dimetoxietano, éter de bis(2-metoxietilo), dioxano y tetrahidrofurano. Preferiblemente, se utiliza tetrahidrofurano.

Las temperaturas de reacción son ventajosas de -60°C a $+120^\circ\text{C}$, por ejemplo de -40°C a 100°C , por ejemplo de -20°C a $+80^\circ\text{C}$. Es aconsejable agitar la mezcla de reacción. Es ventajoso utilizar la fosfina dimetilada como carga inicial y añadir el haluro de arilo gota a gota a las temperaturas indicadas anteriormente, siendo posible añadir el haluro de arilo tal cual o diluido con el solvente de la reacción. Si se desea, el curso de la reacción puede monitorizarse mediante métodos habituales en la materia, por ejemplo NMR, por ejemplo ^{31}P -NMR, cromatografía (en capa fina, HPLC, GC) etc. En las reacciones descritas anteriormente es esencial trabajar en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo con un gas protector, como argón o nitrógeno, con el propósito de excluir el oxígeno atmosférico. Los productos de reacción pueden aislarse y purificarse mediante las etapas de proceso habituales, que le serán familiares al experto en la materia.

Los compuestos de fórmula I en los que $x = 1$ y A es oxígeno se preparan mediante oxidación [O], mientras los compuestos de fórmula I en los que A es azufre se preparan por tionación [S].

Previamente a la oxidación o tionación, la fosfina de fórmula I en la que $x = 0$ puede aislarse mediante los métodos de separación habituales que son familiares para el experto en la materia, pero la reacción también puede tener lugar inmediatamente después del paso de reacción anterior sin aislamiento de la fosfina.

Para la preparación del óxido, se realiza la oxidación de la fosfina con los agentes oxidantes habituales en la materia. Los agentes oxidantes adecuados son, especialmente, el peróxido de hidrógeno y los compuestos peroxi orgánicos, por ejemplo el ácido peracético o hidroperóxido de terc-butilo, aire u oxígeno puro.

La oxidación se realiza de forma ventajosa en solución. Los solventes adecuados son los hidrocarburos aromáticos, por ejemplo el benceno, tolueno, m-xileno, p-xileno, etilbenceno y mesitileno, o los hidrocarburos alifáticos, por ejemplo alcanos y mezclas de alcanos, como el éter de petróleo, hexano o ciclohexano. Se utiliza preferiblemente tolueno.

ES 2 324 983 T3

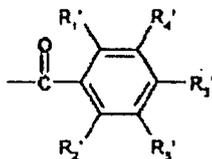
Durante la oxidación, las temperaturas de reacción se mantienen de forma ventajosa entre 0°C y 120°C, preferiblemente de 20°C a 80°C. Los productos de reacción de fórmula I pueden aislarse y purificarse mediante las etapas de proceso habituales que son familiares para el experto en la materia.

5 La preparación del sulfuro en cuestión se realiza mediante la reacción con azufre, por ejemplo haciendo reaccionar las bisacilfosfinas tal cual o en un solvente orgánico inerte adecuado, si se desea, con una cantidad entre equimolar y dos veces la molaridad de azufre elemental. Los solventes adecuados son, por ejemplo, los descritos para las reacciones de oxidación. También es posible, sin embargo, utilizar por ejemplo éteres alifáticos o aromáticos, por ejemplo éter de dibutilo, dioxano, dietilenglicol éter de dimetilo o éter de difenilo a temperaturas de entre 20°C a 250°C, preferiblemente de 60°C a 120°C. El sulfuro de bisacilfosfina resultante o la solución del mismo, se libera de forma ventajosa de cualquier resto de azufre elemental aún presente mediante filtración. Tras la eliminación del solvente, el sulfuro de bisacilfosfina puede aislarse en forma pura mediante los métodos de destilación, recristalización o separación cromatográfica.

15 Es ventajoso realizar todas las reacciones anteriormente descritas con exclusión de aire en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo bajo gas nitrógeno o argón. Además, puede ser ventajoso agitar la mezcla de reacción en cuestión.

Los compuestos de fórmula I en los que X es un radical

20

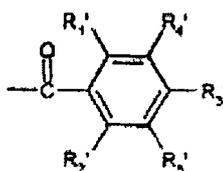


30 y x es 0 pueden prepararse, por ejemplo, también mediante la adición de arilfosfinas y los correspondientes haluros ácidos a una base fuerte que contiene metales alcalinos, por ejemplo diisopropilamida de litio o hexametildisilazano de potasio, en un solvente inerte, como el tetrahidrofurano (THF). La base fuerte que contiene metales alcalinos también puede añadirse a una mezcla de la arilfosfina con el haluro ácido en un solvente inerte.

35 Cuando R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ son idénticos a R₁' , R₂' , R₃' , R₄' y R₅' , la adición del haluro ácido se realiza normalmente en un paso. Cuando los radicales anteriormente mencionados son diferentes, la adición de los dos haluros ácidos diferentes se realiza de forma ventajosa uno después del otro en dos pasos separados en el tiempo. Las temperaturas de reacción están, de forma ventajosa, en el rango entre -78°C y +100°C, especialmente de -20°C a +50°C.

40 En ciertos casos, la preparación de los compuestos de fórmula I en los que X es un radical

45



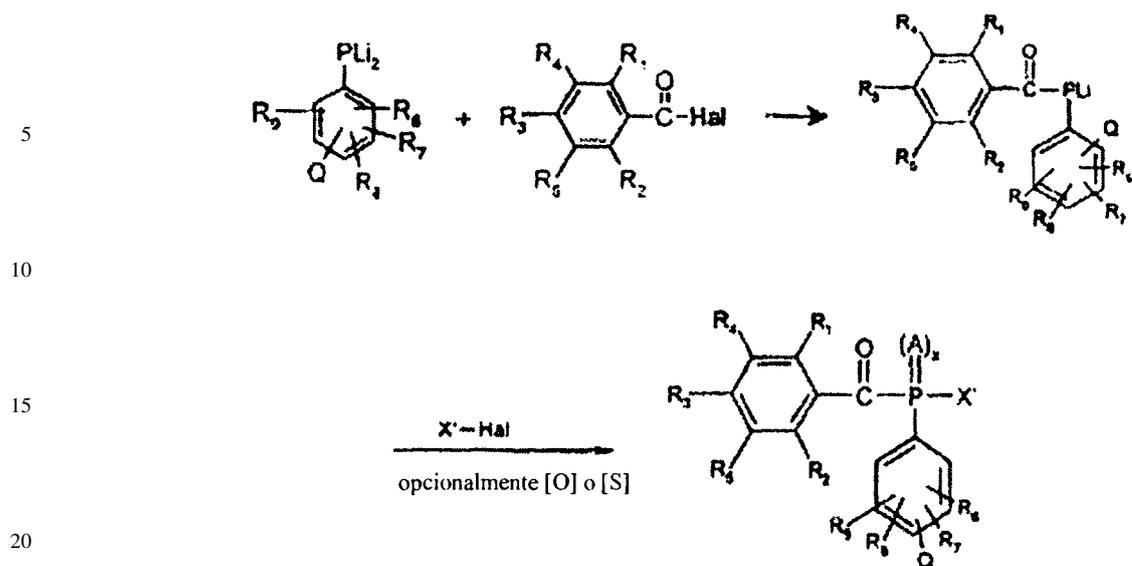
y x es 0 se realiza también mediante la adición de los correspondientes haluros ácidos a la arilfosfina en presencia de una base terciaria, por ejemplo trietilamina, en un solvente inerte, por ejemplo THF o tolueno.

55 Cuando R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ son idénticos a R₁' , R₂' , R₃' , R₄' y R₅' , la adición del haluro ácido se realiza, por ejemplo, en un paso. Cuando los radicales anteriormente mencionados son diferentes puede realizarse la adición de los dos haluros ácidos diferentes, por ejemplo, uno después del otro en dos pasos separados en el tiempo.

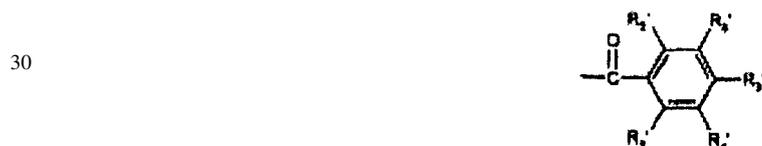
60 Las temperaturas de reacción están, de forma ventajosa, en el rango entre -20°C y +150°C, especialmente entre +20°C y +100°C.

Los compuestos de fórmula I en los que X no es un radical acilo, es decir monoacilfosfinas, óxidos o sulfuros, pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la reacción de una fosfina dimetalada con un haluro de acilo y la subsiguientemente reacción con un haluro (del siguiente radical deseado):

65

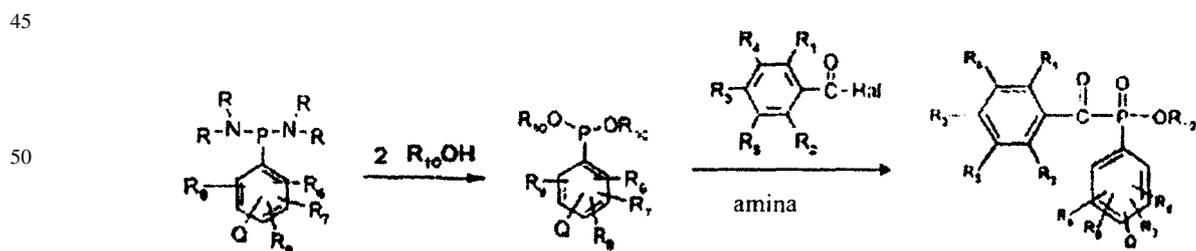


25 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, Q, x$ y A se definen como se ha descrito anteriormente. X' tiene cualquiera de los significados descritos anteriormente para X con la excepción de



Hal es un átomo de halógeno, especialmente Cl o Br. Las condiciones de reacción para estas reacciones se corresponden con las que se han descrito anteriormente para las bisacilfosfinas, óxidos y sulfuros de fórmula I.

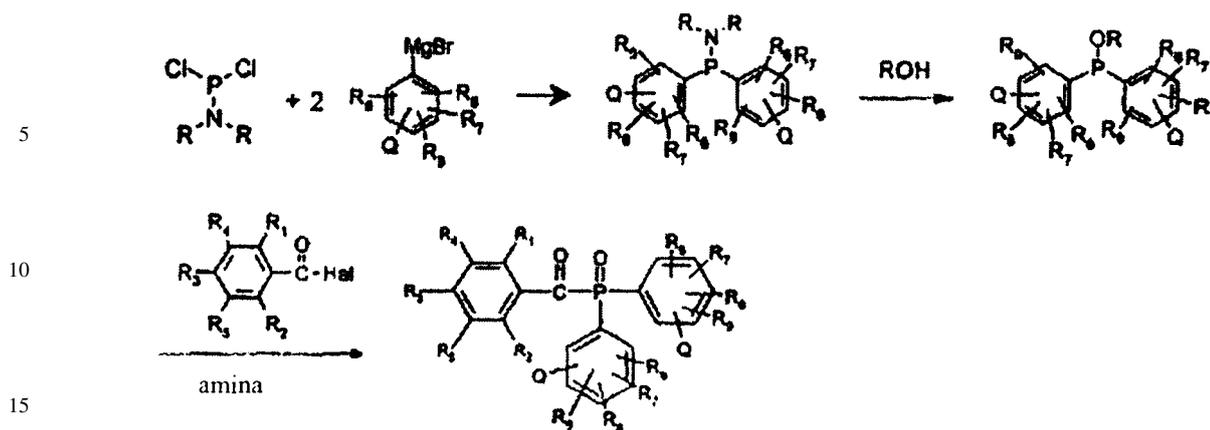
40 Los compuestos monoacilfosfina de acuerdo con la invención en los que X es un radical OR_{10} pueden asimismo obtenerse, por ejemplo, mediante alcoholólisis de una diaminofosfina (véase L. Maier, Helv. Chim. Acta 1964, 47, pág. 2129 y Helv. Chim. Acta 1968, 51, pág. 405) y la subsiguiente reacción con un haluro de acilo en una reacción de Michaelis Arbuzov:



60 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}$ y Q son como se han definido anteriormente, Hal es un halógeno, especialmente Cl, R es por ejemplo alquilo C_1-C_{24} o bencilo.

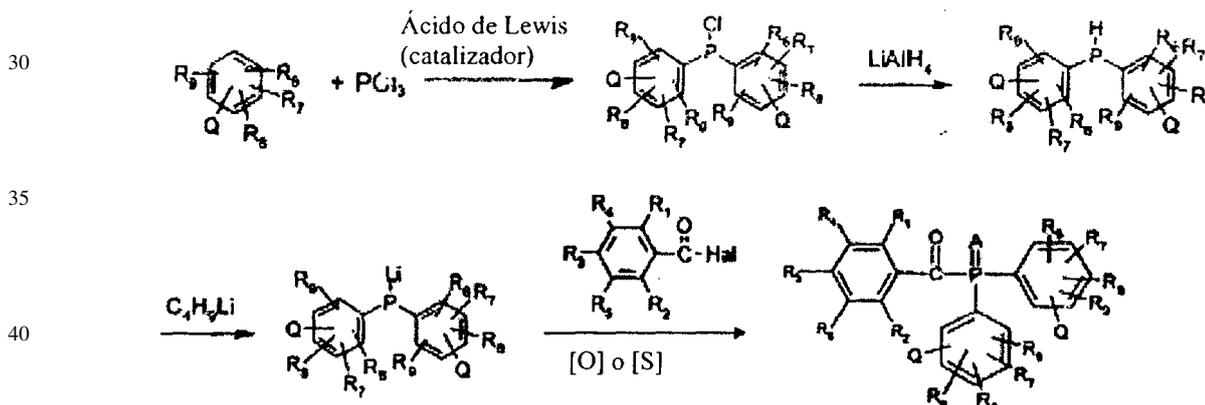
La alcoholólisis de las aminofosfinas se realiza mediante calentamiento de las aminofosfinas en el correspondiente alcohol entre alrededor de $50^\circ C$ y $150^\circ C$ (Helv. Chim. Acta 1964, 47, pág. 2129).

65 Otro posible método para obtener los compuestos de acuerdo con la invención es, por ejemplo, la reacción de Grignard de una aminoclorofosfina con un bromuro de arilmagnesio (véase H. Schmidbauer, Monatshefte der Chemie 1965, 96, pág. 1936), la subsiguiente alcoholólisis (véase L. Maier, Helv. Chim. Acta 1964, 47, pág. 2129 y Helv. Chim. Acta 1968, 51, pág. 405) y finalmente la reacción con un haluro de acilo en una reacción de Michaelis Arbuzov:



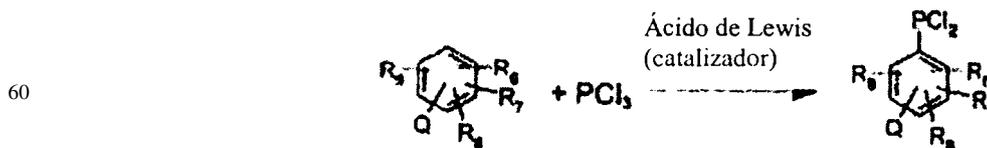
20 La definición de los radicales y las condiciones de reacción son las mismas que las descritas anteriormente.

Otro posible método para la obtención de los compuestos monoacilfosfina de acuerdo con la invención es una reacción Friedel-Crafts (véase Houben-Weilo, Methoden der Organischen Chemie, Vol. 12/1, pág. 278ff., 295ff, 314 ff) del compuesto aromático Q-sustituido con tricloruro fosfórico para formar la diarilclorofosfina, seguido de una reducción con hidruro de litio aluminio para formar la diarilfosfina, la subsiguiente reacción con butillitio para formar la fosfina metalada y finalmente la reacción de esta fosfina con el correspondiente haluro de acilo:



45 El significado de R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, Q, A y Hal es el que se ha indicado anteriormente. Los catalizadores ácidos de Lewis adecuados son por ejemplo AlCl₃, ZnCl₂, BiCl₃, TiCl₄ y SnCl₄. Las condiciones de reacción de las reacciones de Friedel-Crafts son conocidas para el experto en la materia y también pueden encontrarse en la bibliografía indicada.

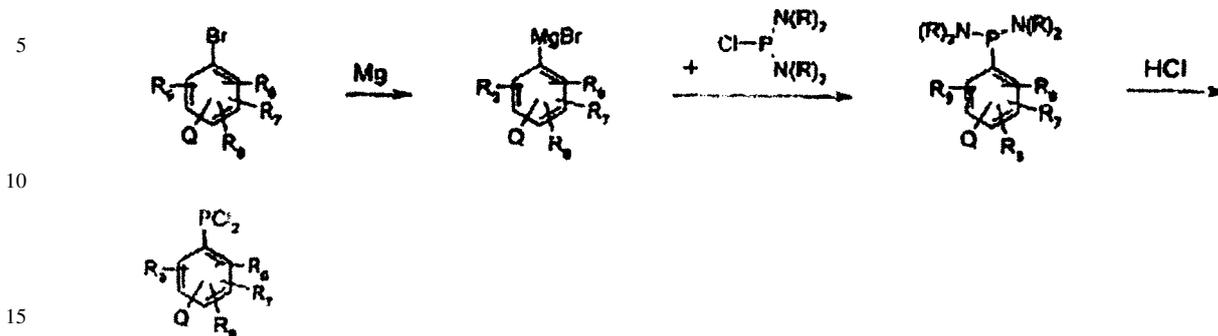
50 Las dicloroarilfosfinas Q-sustituidas necesarias como materiales de partida en las reacciones anteriormente mencionadas pueden prepararse por ejemplo mediante una reacción de Friedel-Crafts (véase Houben-Weilo, Methoden der Organischen Chemie, Vol. 12/1, pág. 278ff., 295ff, 314 ff; o, sin catalizador, H. Radnitz, Chem. Ber. 1927, 60, pág.743):



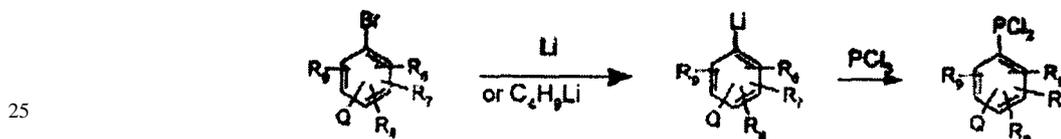
65 Los catalizadores ácidos de Lewis adecuados son por ejemplo AlCl₃, ZnCl₂, BiCl₃, TiCl₄ y SnCl₄. El significado de los sustituyentes es el indicado anteriormente.

ES 2 324 983 T3

Los materiales de partida pueden obtenerse por ejemplo mediante reacciones de Grignard (H. Schmidlbauer, Monatshefte der Chemie, 1965, 96, pág. 1936):

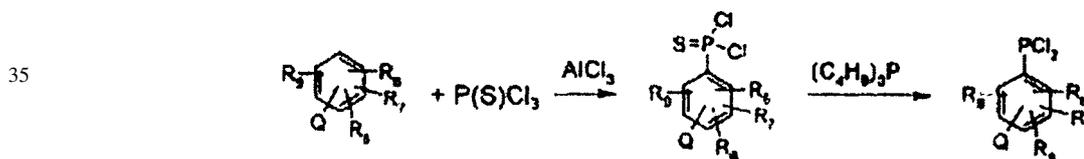


El significado de los sustituyentes es el indicado anteriormente. También es posible utilizar, en lugar de un compuesto arilo de Grignard, el correspondiente compuesto arilo de litio (véase A.H. Cowley, Inorg. Synth. 1990, 27, pág. 236):



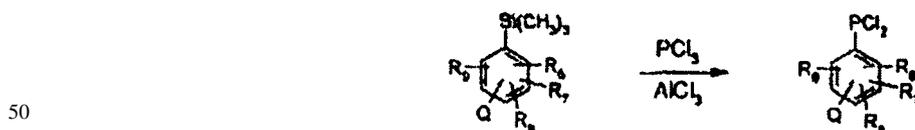
El significado de los sustituyentes es el indicado anteriormente.

En Helv. Chim. Acta 1964, 47, pág. 2137, L. Maier se describe la preparación de diclorofosfinas mediante sulfocloruros de fósforo:



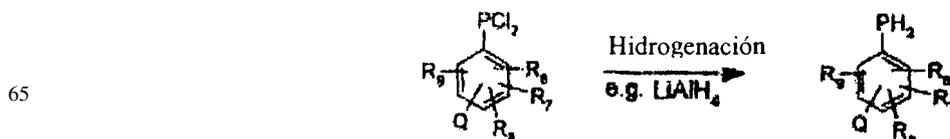
El significado de los sustituyentes es el indicado anteriormente.

En Zh. Obsh. Khim. 1953, 23, pág. 1547, Jakubovich describe la preparación de diclorofosfinas a partir de los correspondientes compuestos sililados:



El significado de los sustituyentes es el indicado anteriormente.

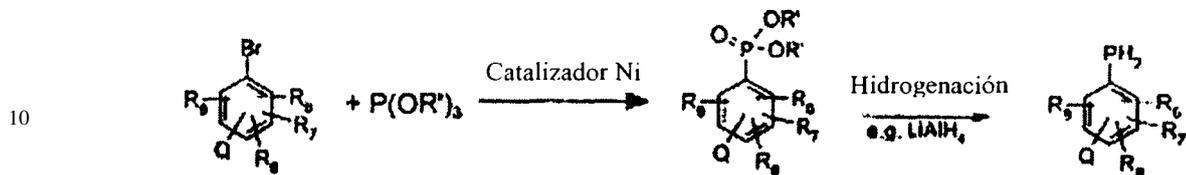
55 Arilfosfinas adecuadas pueden prepararse mediante la reducción de las arildiclorofosfinas correspondientes [Ar-P-Cl₂], ésteres del ácido arilfosfónico [Ar-P-O(OR')₂] y ésteres del ácido arilfosfonoso [Ar-P(OR')₂] con LiAlH₄; SiHCl₃; Ph₂SiH₂ (Ph = fenilo); a) LiH, b) H₂O; a) Li/tetrahidrofurano, b) H₂O o a) Na/tolueno, b) H₂O. Estos métodos se describen, por ejemplo, en la US 6 020 528 (col. 5-6). Las hidrogenaciones con LiAlH₄ pueden encontrarse por ejemplo en Helv. Chim. Acta 1966, N° 96, 842. La hidrogenación de los correspondientes dicloruros (véase Helv. Chim. Acta 1966, 96, pág. 842):



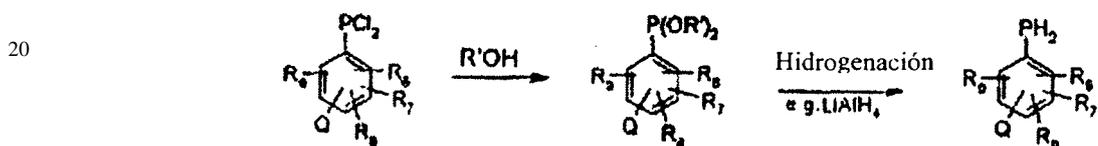
ES 2 324 983 T3

Las fosfinas también pueden obtenerse por ejemplo a partir de bromuros mediante una reacción para formar el éster del ácido fosfónico (véase la DE 1 810 431) y la subsiguiente hidrogenación (véase Helv. Chim. Acta 1966, 96, pág. 842):

5



15 Otro método de preparación es, por ejemplo, la reducción del alcohol obtenido mediante los correspondientes dicloruros de fósforo:

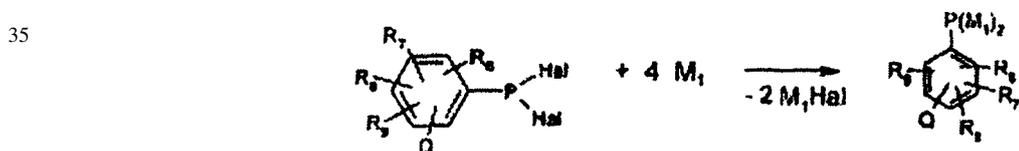


25

Los sustituyentes en todos los métodos anteriormente descritos para la preparación de los materiales de partida corresponden a los que se han proporcionado anteriormente.

30 La preparación de arilfosfinas dimetaladas puede realizarse, por ejemplo, mediante la reacción de haluros de fósforo adecuados (la preparación de los cuales es conocida y se describe por ejemplo en W. Davies, J. Chem. Soc. (1935), 462 y J. Chem. Soc. (1944), 276) con los correspondientes metales alcalinos:

35



45

$R_6 - R_9$, Q y Hal son como se han definido anteriormente.

50 Como metales (M_1) se consideran el litio, sodio y potasio. También es posible utilizar mezclas de estos metales. Es ventajoso utilizar entre 4 y 8 equivalentes molares del metal alcalino. La reacción se realiza de forma ventajosa en un solvente. Es posible utilizar como solventes especialmente éteres que son líquidos a presión normal y a temperatura ambiente. Son ejemplos el éter de dimetilo, éter de dietilo, éter de metilpropilo, 1,2-dimetoxietano, éter de bis(2-metoxietilo), dioxano y tetrahidrofurano. Preferiblemente, se utiliza tetrahidrofurano. Las temperatura de reacción están de forma ventajosa entre -60°C y $+120^\circ\text{C}$. La reacción opcionalmente se realiza con la adición de un catalizador. Los catalizadores que se consideran son los hidrocarburos aromáticos, con o sin heteroátomos, por ejemplo naftaleno, antraceno, fenantreno, bifenilo, terfenilo, cuaterfenilo, trifenileno, trans-1,2-difeniletano, pireno, perileno, acenaftaleno, decaciclano, quinolina, N-etilcarbazol, dibenzotiofeno y dibenzofurano.

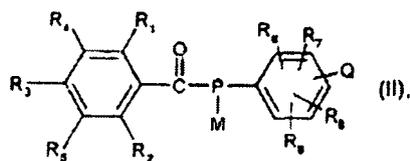
55 Para la preparación de los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención, los compuestos dimetalados así obtenidos pueden utilizarse posteriormente sin aislamiento.

60 Las arilfosfinas metaladas también pueden prepararse, por ejemplo, mediante la reacción de arilfosfinas adecuadas con los correspondientes hidruros de metal alcalino o un compuesto alquilolitio, opcionalmente en presencia de una amina secundaria, con exclusión de aire en un solvente inerte a temperaturas de por ejemplo entre -80°C y $+120^\circ\text{C}$. Es ventajoso utilizar entre 2 y 4 equivalentes molares de los hidruros de metal alcalino o compuesto alquilolitio. Los solventes adecuados son por ejemplo los éteres, como se ha descrito anteriormente, o los solventes inertes, como los alcanos, cicloalcanos, o solventes aromáticos, como tolueno, xileno y mesitileno.

65 Los haluros de acilo utilizados como materiales de partida son sustancias conocidas, algunas de ellas se encuentran disponibles comercialmente, o pueden prepararse de forma análoga a la de los compuestos conocidos.

La invención también está relacionada con los compuestos de fórmula II

5



10

en los que

Q es SR_{10} o $N(R_{11})(R_{12})$;

15

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ y Q son como se han definido anteriormente;

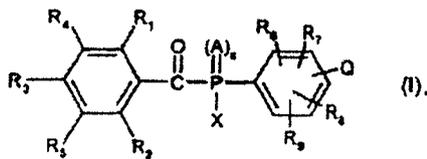
y M es hidrógeno, Li, Na o K.

20

Los compuestos de fórmula II pueden utilizarse como materiales de partida para la preparación de mono- o bis-acilfosfinas, óxidos de mono- o bis-acilfosfina o sulfuros de mono- o bis-acilfosfina de fórmula I.

La invención de acuerdo con esto también está relacionada con un proceso para la preparación de compuestos de fórmula I

25



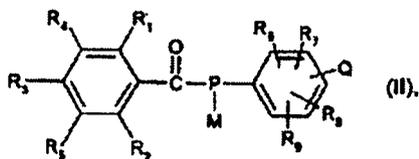
30

en los que

35

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, Q, A$ y x son como se han definido anteriormente y X es como se ha definido anteriormente con la excepción de OR_{10} , mediante la reacción de un compuesto de fórmula II

40



45

en el que $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ y Q son como se han definido para la fórmula I y M es Na, Li o K,

con un haluro de fórmula (XI)

50

X-Hal (XI), en el que

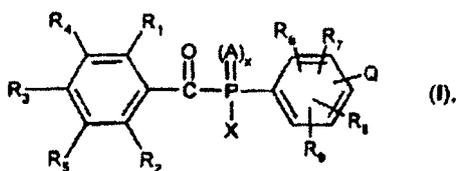
X es como se ha definido anteriormente y Hal es un átomo de halógeno, especialmente Cl o Br,

55

y cuando se preparan compuestos de fórmula I en los que x es 1, con la subsiguiente oxidación o tionación de la fosfina resultante para formar los correspondientes óxidos o sulfuros, respectivamente.

La invención también está relacionada con un proceso para la preparación de compuestos de fórmula I

60



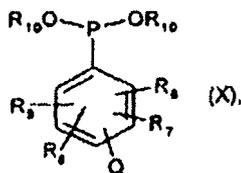
65

en los que $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, Q, A$ y x son como se han definido anteriormente, X es OR_{10} , y R_{10} es como se ha definido anteriormente,

ES 2 324 983 T3

mediante la reacción de un compuesto de fórmula X

5

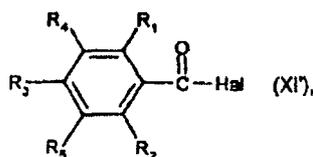


10

en el que R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ y Q son como se han definido para la fórmula I,

con un haluro de fórmula (XI')

15



20

en el que R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ son como se han definido anteriormente y Hal es un átomo de halógeno, especialmente Cl o Br,

25

y cuando se preparan compuestos de fórmula I en los que x es 1, con la subsiguiente oxidación o tionación de la fosfina resultante para formar los correspondientes óxidos o sulfuros, respectivamente.

30

De especial interés son los compuestos de fórmula I y II en los que R₁ y R₂ son el uno independientemente del otro alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, Cl o CF₃, especialmente metilo o metoxi.

R₁ y R₂ son preferiblemente idénticos.

35

R₁ y R₂ son preferiblemente alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄.

R₃, R₄ y R₅ en los compuestos de fórmula I y II son especialmente cada uno de ellos de forma independiente del resto hidrógeno, alquilo C₁-C₄, Cl o alcoxi C₁-C₄, más especialmente hidrógeno, metilo o metoxi.

40

Preferiblemente R₃ es alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄, especialmente metilo, metoxi o hidrógeno, y R₄ y R₅ son hidrógeno.

Los significados preferibles de R₁' , R₂' , R₃' , R₄' y R₅' se aplican de forma análoga a la descrita para R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅.

45

R₆, R₇, R₈ y R₉ en los compuestos de fórmula I y II son especialmente cada uno de ellos de forma independiente del resto hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂; OR₁₀, fenilo o halógeno, preferiblemente alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, fenilo o halógeno. R₆, R₇, R₈, R₉ y R₁₀ en los compuestos de fórmula I y II son preferiblemente hidrógeno, alquilo C₁-C₄ y alcoxi C₁-C₄, especialmente hidrógeno.

50

R₁₀, R₁₁ y R₁₂ en los compuestos de fórmula I y II son, por ejemplo, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo, bencilo, o alquilo C₁-C₁₂ que está interrumpido una o más veces por O, preferiblemente alquilo C₁-C₄, ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo o bencilo.

55

También son de interés los compuestos en los que R₁₁ y R₁₂ son por ejemplo hidrógeno, alquilo C₁-C₄, fenilo o bencilo, o alquilo C₂-C₁₂ que está interrumpido una o más veces por átomos de O no consecutivos y que no está sustituido o está sustituido por OH y/o SH; o R₁₁ y R₁₂ junto con el átomo de N al que están unidos forman piperidino, morfolino, pirrolo o piperazino. Preferiblemente R₁₁ y R₁₂ son alquilo C₁-C₄, o R₁₁ y R₁₂ juntos forman morfolino o pirrolo.

60

R₁₃ en los compuestos de fórmula I y II es especialmente hidrógeno, fenilo, alquilo C₁-C₄, o alquilo C₂-C₄ que está interrumpido una o más veces por O o S y que no está sustituido o está sustituido por OH y/o SH, preferiblemente hidrógeno o alquilo C₁-C₄.

65

M en los compuestos de fórmula II es preferiblemente hidrógeno o Li, especialmente Li.

A es preferiblemente O.

ES 2 324 983 T3

De especial interés son los compuestos de fórmula I y II en los que

R_1 y R_2 son el uno independientemente del otro alquilo C_1-C_{12} , OR_{10} , CF_3 o halógeno;

5 R_3 , R_4 y R_5 son el uno independientemente del otro hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} , OR_{10} o halógeno;

R_6 , R_7 , R_8 y R_9 son el uno independientemente del otro hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} , OR_{10} , fenilo o halógeno;

R_{10} es hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} , ciclohexilo, ciclopentilo, fenilo o bencilo;

10 R_{13} es hidrógeno o alquilo C_1-C_{12} ;

y en los compuestos de fórmula I

15 A es O; y x es 1;

y en los compuestos de fórmula II

M es hidrógeno o Li.

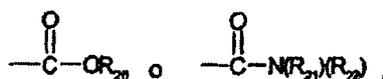
20 También de especial interés son los compuestos de fórmula I y II en los que R_1 , R_2 , R_3 , R_1' , R_2' y R_3' son metilo, X es un radical



x es 1 y A es O y R_6 , R_7 , R_8 y R_9 son hidrógeno.

También son de interés los compuestos de fórmula I y II en los que R_1 , R_2 y R_3 son metilo, x es 1

35 y A es O, R_6 , R_7 , R_8 y R_9 son hidrógeno y X es OR_{10} o un radical



en los que los radicales R_{20} , R_{21} y R_{22} son como se ha definido anteriormente.

55 Especialmente de interés son los compuestos de fórmula I y II en los que R_{10} , R_{11} y R_{12} son el uno independientemente del otro alquilo C_1-C_{24} , o alquilo C_2-C_{20} que está interrumpido una o más veces por átomos de O no consecutivos;

o R_{11} y R_{12} junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 5 o 6 miembros, que también puede contener átomos de O. R_{10} , R_{11} y R_{12} son preferiblemente alquilo C_1-C_{24} .

60 Se da preferencia a los compuestos de fórmula I en los que

A es O;

x es 1;

65 Q es SR_{10} o $N(R_{11})(R_{12})$;

R_1 y R_2 son el uno independientemente del otro alquilo C_1-C_{12} , OR_{10} , CF_3 o halógeno;

ES 2 324 983 T3

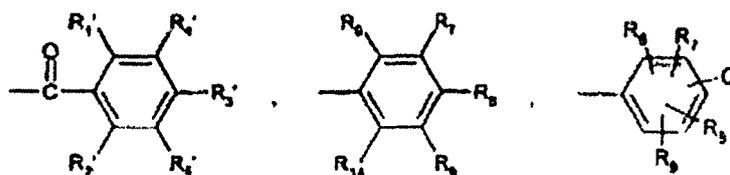
R₃, R₄ y R₅ son el uno independientemente del otro hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, OR₁₀ o halógeno;

R₆, R₇, R₈ y R₉ son el uno independientemente del otro hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, OR₁₀, halógeno o fenilo que no está sustituido o está sustituido una o más veces por alquilo C₁-C₄;

R₁₀, R₁₁ y R₁₂ son el uno independientemente del otro hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₃-C₈, alquenilo C₂-C₁₂, fenilo, bencilo o alquilo C₂-C₂₀ que está interrumpido una o más veces por átomos de O no consecutivos y que no está sustituido o está sustituido por OH y/o SH; o R₁₁ y R₁₂ junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 5 o 6 miembros, que también puede contener átomos de O o un grupo NR₁₃;

R₁₃ es hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂;

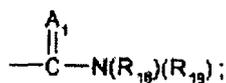
X es



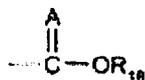
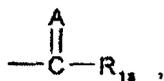
o OR₁₀ o X es alquilo C₁-C₂₄ que no está sustituido o está sustituido una o más veces por OR₁₅, SR₁₅, N(R₁₆)(R₁₇), fenilo, halógeno, CN,



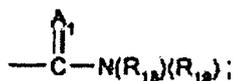
y/o por



o X es alquilo C₂-C₂₄ que está interrumpido una o más veces por O, S o NR₁₃ y que no está sustituido o está sustituido por OR₁₅, SR₁₅, N(R₁₆)(R₁₇), fenilo, halógeno,



y/o por

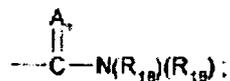


o X es alcoxi C₁-C₂₄ que no está interrumpido o está interrumpido una o más veces por O, S o NR₁₃ y que no está sustituido o está sustituido una o más veces por OR₁₅, SR₁₅, N(R₁₆)(R₁₇), fenilo, CN,



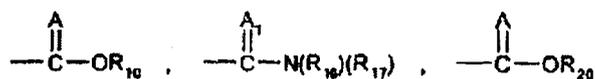
y/o por

5



o X es

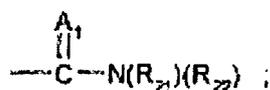
10



15

o

20



25

o X es alqueno C₂-C₂₄ que no está sustituido o está sustituido por arilo C₆-C₁₄, CN, (CO)OR₁₅ o por (CO)N(R₁₈)(R₁₉);

R₁' y R₂' cada uno de ellos de forma independiente del otro tiene uno de los significados proporcionados para R₁ y R₂; y

30

R₃', R₄' y R₅' cada uno de ellos de forma independiente del resto tiene uno de los significados proporcionados para R₃, R₄ y R₅;

R₁₄ tiene uno de los significados proporcionados para R₆, R₇, R₈ y R₉;

35

R₁₅, R₁₆ y R₁₇ cada uno de ellos de forma independiente del resto tiene uno de los significados proporcionados para R₁₀;

R₁₈ y R₁₉ son el uno independientemente del otro hidrógeno, alquilo C₁-C₂₄, alqueno C₂-C₁₂, cicloalquilo C₃-C₈, fenilo, bencilo; o alquilo C₂-C₂₀ que está interrumpido una o más veces por O o S;

40

R₂₀ es alquilo C₁-C₂₀ que está sustituido una o más veces por OR₁₅ o halógeno; o alquilo C₂-C₂₀ que está interrumpido una o más veces por átomos de O no consecutivos y que no está sustituido o está sustituido una o más veces por OR₁₅ o halógeno; o R₂₀ es alqueno C₂-C₂₀; y

45

R₂₁ y R₂₂ son el uno independientemente del otro hidrógeno; alquilo C₁-C₂₀ que está sustituido una o más veces por OR₁₅, halógeno, estirilo, metilestirilo o por -N=C=A; o alquilo C₂-C₂₀ que está interrumpido una o más veces por átomos de O no consecutivos y que no está sustituido o está sustituido una o más veces por OR₁₅, halógeno, estirilo o por metilestirilo.

También son preferibles los compuestos de fórmula I o II en los que

50

A es O;

x es 0 o 1;

55

Q es SR₁₀ o N(R₁₁)(R₁₂);

R₁ y R₂ son el uno independientemente del otro alquilo C₁-C₄;

60

R₃, R₄ y R₅ son el uno independientemente del otro hidrógeno o alquilo C₁-C₄;

R₆, R₇, R₈ y R₉ son hidrógeno;

65

R₁₀, R₁₁ y R₁₂ son el uno independientemente del otro alquilo C₁-C₄, alqueno C₂-C₄, o alquilo C₂-C₄ que está interrumpido por átomos de O no consecutivos; o

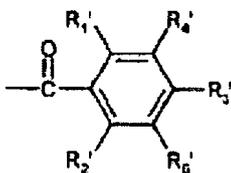
o R₁₁ y R₁₂ junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 5 o 6 miembros, que también puede contener átomos de O;

ES 2 324 983 T3

en los compuestos de fórmula I

X es

5



10

o OR₁₀ o X es alquilo C₁-C₁₂ que no está sustituido o está sustituido una o más veces por OR₁₅, fenilo,

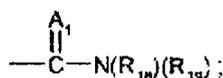
15



20

y/o por

25



o X es alquilo C₂-C₁₂ que está interrumpido una o más veces por O y que no está sustituido o está sustituido por OR₁₅, fenilo,

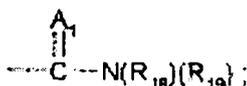
30



35

y/o por

40



o X es

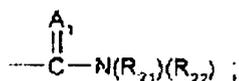
45



50

o

55



o X es alqueno C₂-C₁₂ que no está sustituido o está sustituido por arilo C₆-C₁₀, CN o por (CO)OR₁₅;

60

R₁' y R₂' cada uno de ellos de forma independiente del otro tiene uno de los significados proporcionados para R₁ y R₂; y

R₃', R₄' y R₅' cada uno de ellos de forma independiente del resto tiene uno de los significados proporcionados para R₃, R₄ y R₅;

65

R₁₅, R₁₆ y R₁₇ cada uno de ellos de forma independiente del resto tiene uno de los significados proporcionados para R₁₀;

ES 2 324 983 T3

R_{18} y R_{19} son el uno independientemente del otro hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , fenilo, bencilo; o alquilo C_2-C_6 que está interrumpido una o más veces por O;

5 R_{20} es alquilo C_1-C_6 que está sustituido una o más veces por OR_{15} ; o alquilo C_2-C_6 que está interrumpido una o más veces por átomos de O no consecutivos y que no está sustituido o está sustituido una o más veces por OR_{15} ; o R_{20} es alqueno C_2-C_4 ; y

10 R_{21} y R_{22} son el uno independientemente del otro hidrógeno o alquilo C_1-C_{20} ; y en los compuestos de fórmula II M es Li.

Se da especial preferencia a los compuestos de fórmula I y II en los que

A es O;

15 x es 0 o 1;

Q es SR_{10} o $N(R_{11})(R_{12})$;

20 R_1 y R_2 son el uno independientemente del otro alquilo C_1-C_4 ;

R_3 , R_4 y R_5 son el uno independientemente del otro hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ;

R_6 , R_7 , R_8 y R_9 son hidrógeno;

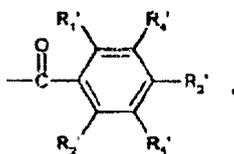
25 R_{10} , R_{11} y R_{12} son el uno independientemente del otro alquilo C_1-C_4 o alquilo C_2-C_4 que está interrumpido por átomos de O no consecutivos; o

30 o R_{11} y R_{12} junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 5 o 6 miembros, que también puede contener átomos de O;

en los compuestos de fórmula I

X es

35



45 o alquilo C_1-C_4 que está sustituido por fenilo;

R_1' y R_2' cada uno de ellos de forma independiente del otro tiene uno de los significados proporcionados para R_1 y R_2 ;

50 R_3' , R_4' y R_5' cada uno de ellos de forma independiente del resto tiene uno de los significados proporcionados para R_3 , R_4 y R_5 ; y

en los compuestos de fórmula II M es Li.

55 Los compuestos de fórmula I are fotoiniciadores y pueden utilizarse para la fotopolimerización de compuestos que contienen enlaces etilénicamente insaturados.

La invención por lo tanto también está relacionada con composiciones fotopolimerizables que comprenden

60 (a) al menos un compuesto fotopolimerizable etilénicamente insaturado y

(b) como fotoiniciador al menos un compuesto de fórmula I, y es posible que la composición también comprenda, además del componente (b), otros fotoiniciadores (c) y/o otros aditivos (d).

65 Es preferible utilizar en estas composiciones compuestos de fórmula I en los que x es 1, especialmente aquellos compuestos en los que x es 1 y A es oxígeno.

ES 2 324 983 T3

Los compuestos insaturados pueden contener uno o más dobles enlaces olefínicos. Estos pueden tener un bajo peso molecular (monoméricos) o un elevado peso molecular (oligoméricos). Ejemplos de monómeros con un doble enlace son los acrilatos y metacrilatos de alquilo e hidroxialquilo, por ejemplo acrilato de metilo, etilo, butilo, 2-etilhexilo y 2-hidroxietilo, acrilato de isobornilo y metacrilato de metilo y etilo. También son de interés las resinas modificadas con silicona o flúor, por ejemplo acrilatos de silicona. Otros ejemplos son el acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, (met) acrilamidas N-sustituídas, ésteres vinílicos, como el acetato de vinilo, éteres vinílicos, como el éter de isobutilvinilo, estireno, alquil- y halo-estirenos, N-vinilpirrolidona, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

Ejemplos de monómeros con una pluralidad de dobles enlaces son el diacrilato de etilenglicol, diacrilato de propilenglicol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de hexametilenglicol y diacrilato de bisfenol-A, 4,4'-bis(2-acriloiloxietoxi)difenilpropano, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritol y tetraacrilato de pentaeritritol, acrilato de vinilo, divinilbenceno, succinato de divinilo, ftalato de dialilo, fosfato de trialilo, isocianurato de trialilo y isocianurato de tris(2-acriloiletilo).

Ejemplos de compuestos poliinsaturados de peso molecular más elevado (oligoméricos) son las resinas epoxi acrílicas, poliésteres acrílicos o que contienen grupos éter de vinilo o epoxi, poliuretanos y poliéteres. Otros ejemplos de oligómeros insaturados son las resinas poliéster insaturadas, que normalmente se obtienen a partir del ácido maleico, ácido ftálico y uno o más dioles y tienen pesos moleculares de alrededor de 500 a 3000. Además también es posible utilizar monómeros y oligómeros de éter de vinilo, y también oligómeros terminados en maleato con cadenas principales de poliéster, poliuretano, poliéter, éter de polivinilo y epóxido. Las combinaciones de oligómeros y polímeros que contienen grupos éter de vinilo son especialmente adecuadas, como se ha descrito en la WO 90/01512, pero los copolímeros de monómeros funcionalizados con ácido maleico y éter de vinilo también se han de considerar. Dichos oligómeros insaturados también pueden denominarse prepolímeros.

Especialmente adecuados son, por ejemplo, los ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y los polioles o poliepóxidos, y polímeros con grupos etilénicamente insaturados en la cadena o en los grupos laterales, por ejemplo poliésteres insaturados, poliamidas y poliuretanos y copolímeros de los mismos, resinas alquídicas, polibutadieno y copolímeros de butadieno, poliisopreno y copolímeros de isopreno, polímeros y copolímeros con grupos (met) acrílicos en las cadenas laterales, y también mezclas de uno o más de tales polímeros.

Ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados son el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido cinámico y los ácidos grasos insaturados como el ácido linoleico y ácido oleico. Son preferibles el ácido acrílico y metacrílico.

Los polioles adecuados son los polioles aromáticos y especialmente los alifáticos y cicloalifáticos. Ejemplos de polioles aromáticos son la hidroquinona, 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-di(4-hidroxifenil)propano y novolacas y resoles. Ejemplos de poliepóxidos son los basados en dichos polioles, especialmente los polioles aromáticos y epiclorohidrina. También son adecuados como polioles los polímeros y copolímeros que contienen grupos hidroxilo en la cadena polimérica o en grupos laterales, por ejemplo el alcohol de polivinilo y los copolímeros del mismo o los ésteres hidroxialquilo de ácido polimetacrílico o copolímeros del mismo. Otros polioles adecuados son los oligoésteres con grupos hidroxilo terminales.

Ejemplos de polioles alifáticos y cicloalifáticos incluyen los alquilenodiolos preferiblemente con entre 2 y 12 átomos de carbono, como el etilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, octanodiol, dodecanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicoles con pesos moleculares preferiblemente de entre 200 y 1500, 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-dihidroximetil-ciclohexano, glicerol, tris (β -hidroxi-etil)amina, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y sorbitol.

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

Ejemplos de ésteres son: triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetiloletano, trimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetiloletano, dimetacrilato de tetrametilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de dipentaeritritol, triacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de dipentaeritritol, pentacrilato de dipentaeritritol, hexacrilato de dipentaeritritol, octacrilato de tripentaeritritol, dimetacrilato de pentaeritritol, trimetacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de dipentaeritritol, tetrametacrilato de dipentaeritritol, octametacrilato de tripentaeritritol, diitaconato de pentaeritritol, trisitaconato de dipentaeritritol, pentaitaconato de dipentaeritritol, hexaitaconato de dipentaeritritol, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butanodiol, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, diitaconato de 1,4-butanodiol, triacrilato de sorbitol, tetraacrilato de sorbitol, triacrilato de pentaeritritol modificado, tetrametacrilato de sorbitol, pentacrilato de sorbitol, hexacrilato de sorbitol, acrilatos de oligoéster y metacrilatos, di- y tri-acrilato de glicerol, diacrilato de 1,4-ciclohexano, bisacrilatos y bismetacrilatos de polietilenglicol con un peso molecular de entre 200 y 1500, y mezclas de los mismos.

También son adecuados como componentes (a) las amidas de ácidos carboxílicos insaturados idénticos o diferentes y las poliaminas aromáticas, cicloalifáticas y alifáticas preferiblemente con entre 2 y 6, especialmente entre 2 y 4, grupos amino. Ejemplos de tales poliaminas son etilendiamina, 1,2- o 1,3-propilendiamina, 1,2-, 1,3- o 1,4-

butilendiamina, 1,5-pentilendiamina, 1,6-hexilendiamina, octilendiamina, dodecilendiamina, 1,4-diaminociclohexano, isoforondiamina, fenilendiamina, bisfenilendiamina, di-(β -aminoetil)éter de dietilenetriamina, trietilentetramina y di(β -aminoetoxi)- y di(β -aminopropoxi)-etano. Otras poliaminas adecuadas son los polímeros y copolímeros que pueden tener grupos amino adicionales en la cadena lateral y las oligoamidas con grupos amino terminales. Ejemplos de tales amidas insaturadas son: bisacrilamida de metileno, bisacrilamida de 1,6-hexametileno, trimetacrilamida de dietilentriamina, bis(metacrilamidopropoxi)etano, metacrilato de β -metacrilamidoetilo y N-[(β -hidroxietoxi)etil]-acrilamida.

Los poliésteres y poliamidas insaturados adecuados se derivan, por ejemplo, del ácido maleico y dioles o diaminas. El ácido maleico puede reemplazarse parcialmente por otros ácidos dicarboxílicos. Estos pueden utilizarse junto con comonomeros etilénicamente insaturados, por ejemplo estireno. Los poliésteres y poliamidas también pueden derivarse de ácidos dicarboxílicos y dioles o diaminas etilénicamente insaturados, especialmente a partir de aquellos con cadenas de mayor longitud de por ejemplo entre 6 y 20 átomos de carbono. Ejemplos de poliuretanos son aquellos que se componen de diisocianatos saturados y dioles insaturados, o diisocianatos insaturados y dioles saturados.

Se conocen el polibutadieno y poliisopreno, y los copolímeros de los mismos. Los comonomeros adecuados incluyen, por ejemplo, las olefinas, como el etileno, propeno, buteno y hexeno, (met)acrilatos, acrilonitrilo, estireno y cloruro de vinilo. Los polímeros con grupos (met)acrilato en la cadena lateral también se conocen. Son ejemplos los productos de reacción de resinas epoxi basadas en novolaca con ácido (met)acrílico; homo- o copolímeros de alcohol de vinilo o derivados hidroxialquilo del mismo que se han esterificado con ácido (met)acrílico; y homo- y co-polímeros de (met)acrilatos que se han esterificado con (met)acrilatos de hidroxialquilo.

Los compuestos fotopolimerizables pueden utilizarse por sí mismos o en cualquier mezcla deseada. Preferiblemente se utilizan mezclas de (met)acrilatos de poliol.

También pueden añadirse aglutinantes a las composiciones de acuerdo con la invención, siendo particularmente ventajoso si los compuestos fotopolimerizables son sustancias líquidas o viscosas. La cantidad de aglutinante puede ser, por ejemplo, de entre el 5 y el 95% en peso, preferiblemente del 10 al 90% en peso y especialmente del 40 al 90% en peso, en base a los sólidos totales. La elección del aglutinante se realiza de acuerdo con el área de utilización y las propiedades requeridas, como su funcionamiento en sistemas de solventes acuosos y orgánicos, adhesión a sustratos y sensibilidad al oxígeno.

Los aglutinantes adecuados son, por ejemplo, polímeros con un peso molecular de aproximadamente entre 5000 y 2000000, preferiblemente entre 10000 y 1000000. Son ejemplos los homo- y copolímeros de acrilatos y metacrilatos, por ejemplo los copolímeros de metacrilato de metilo/acrilato de etilo/ácido metacrílico, poli(ésteres alquilo del ácido metacrílico), poli(ésteres alquilo del ácido acrílico); ésteres y éteres de celulosa, como acetato de celulosa, acetato butirato de celulosa, metilcelulosa, etilcelulosa; polivinilbutiral, polivinilformal, caucho ciclado, poliésteres como óxido de polietileno, óxido de polipropileno, politetrahidrofurano; poliestireno, policarbonato, poliuretano, poliolefinas cloradas, cloruro de polivinilo, copolímeros de cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno, copolímeros de cloruro de vinilideno con acrilonitrilo, metacrilato de metilo y acetato de vinilo, acetato de polivinilo, copoli(etileno/acetato de vinilo), polímeros como policaprolactama y poli(hexametilenadipamida), poliésteres como poli-(tereftalato etilenglicol) y poli(hexametilenglicol succinato).

Los compuestos insaturados también pueden utilizarse en una mezcla con componentes no fotopolimerizables que forman películas. Estos pueden ser, por ejemplo, polímeros secantes físicamente o soluciones de los mismos en solventes orgánicos, por ejemplo nitrocelulosa o acetobutirato de celulosa, pero también pueden ser resinas curables químicamente o térmicamente, por ejemplo poliisocianatos, poliepóxidos o resinas de melamina. La utilización concomitante de resinas curables térmicamente es importante para su uso en los llamados sistemas híbridos, que se fotopolimerizan en un primer paso y se entrecruzan mediante post-tratamiento térmico en un segundo paso.

Los fotoiniciadores de acuerdo con la invención también son adecuados como iniciadores para el curado de sistemas de secado oxidativo, como se ha descrito por ejemplo en "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen" Vol III, 296-328, Verlag W.A. Colomb in der Heenemann GmbH, Berlin-Oberschwandorf (1976).

Las mezclas fotopolimerizables también pueden comprender varios aditivos (d) además del fotoiniciador. Ejemplos de los mismos son los inhibidores térmicos, que pretenden evitar la polimerización prematura, por ejemplo hidroquinona, derivados de la hidroquinona, p-metoxifenol, β -naftol o fenoles impedidos estéricamente, por ejemplo 2,6-di(terc-butilo)-p-cresol. Para aumentar la estabilidad de almacenamiento en la oscuridad es posible utilizar, por ejemplo, compuestos de cobre, como el naftenato, estearato u octoato de cobre, compuestos de fósforo, por ejemplo trifenilfosfina, tributilofosfina, trietilfosfita, trifenilfosfita o tribencilfosfita, compuestos de amonio cuaternario, por ejemplo cloruro de tetrametilamonio o cloruro de trimetilbencilamonio, o derivados de hidroxilamina, por ejemplo N,N-dietilhidroxilamina. Con el propósito de excluir el oxígeno atmosférico durante la polimerización es posible añadir parafina o sustancias similares tipo cera, que son insolubles en el polímero, migran a la superficie al inicio de la polimerización y forman una capa transparente en la superficie que evita que el aire penetre. Del mismo modo, es posible la aplicación de una capa que es impermeable al oxígeno. Como estabilizantes frente a la luz es posible añadir absorbentes de UV, por ejemplo los de tipo hidroxifenilbenzotriazol, hidroxifenilbenzofenona, amida del ácido oxálico o hidroxifenil-s-triazina. Tales compuestos pueden utilizarse en sí mismos o en forma de mezclas, con o sin la utilización de aminas impedidas estéricamente (HALS).

ES 2 324 983 T3

A continuación se dan ejemplos de tales absorbentes de UV y estabilizantes frente a la luz:

1. *2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles*, por ejemplo 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-sec-butil-5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-octiloxifenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-amil-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-bis(α,α -dimetilbencilo)-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, una mezcla de 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)-fenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etil-hexiloxi)-carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)-fenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)-fenil)-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)-carboniletil]-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol y 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctiloxicarboniletil)-fenil)-benzotriazol, 2,2'-metilen-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutilo)-6-benzotriazol-2-ilfenol]; el producto de transesterificación de 2-[3'-terc-butil-5'-(2-metoxicarboniletil)-2'-hidroxifenil]-benzotriazol con polietilenglicol 300; [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂ en el que R = 3'-terc-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-il-fenil.

2. *2-Hidroxibenzofenonas*, por ejemplo un derivado 4-hidroxi, 4-metoxi, 4-octiloxi, 4-deciloxi, 4-dodeciloxi, 4-benciloxi, 4,2',4'-trihidroxi o 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi.

3. *Ésteres de ácidos benzoicos que no están sustituidos o sustituidos*, por ejemplo salicilato de 4-terc-butil-fenilo, salicilato de fenilo, salicilato de octilfenilo, dibenzoilresorcinol, bis(4-terc-butilbenzoil)resorcinol, benzoilresorcinol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2,4-di-terc-butilfenilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de hexadecilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de octadecilo y 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2-metil-4,6-di-terc-butil-fenilo.

4. *Acrilatos*, por ejemplo α -ciano- β,β -difenilacrilato de etilo o éster de isooctilo, α -metoxicarbonilcinnamato de metilo, α -ciano- β -metil-p-metoxicinnamato de metilo o éster de butilo, α -metoxicarbonil-p-metoxicinnamato de metilo y N- β -metoxicarbonil- β -cianovinilo)-2-metil-indolina.

5. *Aminas impedidas estéricamente*, por ejemplo sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidilo), succinato de bis(2,2,6,6-tetrametil-piperidilo), sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidilo), n-butil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo-malonato de bis(1,2,2,6,6-penta-metilpiperidilo), el producto de condensación de 1-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, el producto de condensación de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-terc-octil-amino-2,6-dicloro-1,3,5-s-triazina, nitrilotriacetato de tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), 1,2,3,4-butanotetraato de tetraquis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), 1,1'-(1,2-etanodiol)-bis(3,3,5,5-tetrametil-piperazina), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencil)-malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidilo), 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-tri-aza-spiro[4.5]decan-2,4-diona, sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo), succinato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo), el producto de condensación de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilen-diamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el producto de condensación de 2-cloro-4,6-di(4-n-butiloamino)-2,2,6,6-tetrametilpiperidil-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropiloamino)etano, el producto de condensación de 2-cloro-4,6-di(4-n-butiloamino)-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropiloamino)etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]-decan-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-pirrolidin-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-pirrolidina-2,5-diona, 2,4-bis[N-(1-ciclo-hexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-n-butil-amino]-6-(2-hidroxi-4-il)amino-1,3,5-triazina, el producto de compensación de 2,4-bis[1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetra-metilpiperidin-4-il)-butiloamino]-6-cloro-triazina y N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina.

6. *Diamidas del ácido oxálico*, por ejemplo 4,4'-dioctiloxi-oxanilida, 2,2'-dietoxi-oxanilida, oxanilida de 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-terc-butilo, oxanilida de 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-terc-butilo, 2-etoxi-2'-etil oxanilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)oxalamida, oxanilida de 2-etoxi-5-terc-butil-2'-etil y una mezcla de los mismos con oxanilida de 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-terc-butilo y mezclas de oxanilidas disustituídas con o- y p-metoxi, o con o- y p-etoxi.

7. *2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas*, por ejemplo 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(2-hidroxi-4-propilooxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxi-fenil)-4,6-bis(4-metilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-dodeciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butilooxi-propilooxi)-fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxi-propilooxi)-fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina y 2-[4-dodeciloxi/tri-deciloxi-(2-hidroxi-propilo)oxi-2-hidroxi-fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina.

8. *Fosfitos y fosfonitos*, por ejemplo fosfito de trifenilo, fosfitos de difenilalquilo, fosfitos de fenildialquilo, fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de trilaurilo, fosfito de trioctadecilo, fosfito de diestearil-pentaeritritol, fosfito de tris(2,4-diterc-butilfenilo), difosfito de diisododecilpentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butilofenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis-isododeciloxi-pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4,6-tri-terc-butilofenil)-pentaeritritol, trifosfito de triestearilo sorbitol, difosfonito de tetraquis(2,4-di-terc-butilofenil)-4,4'-bifenileno, 6-iso-octiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butil-

ES 2 324 983 T3

12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenzo[d,g]-1,3,2-di-oxafosfocina, fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)metilo y fosfito de bis(2,4-diterc-butil-6-metilfenil)etilo.

Ejemplos de absorbentes de UV y estabilizantes frente a la luz adecuados como componentes (d) incluyen el “Krypto-UVA” como se ha descrito por ejemplo en la PE 180 548. También es posible utilizar absorbentes de UV latentes, como se ha descrito por ejemplo en Hida *et al* en RadTech Asia 97, 1997, pág. 212.

También pueden utilizarse aditivos habituales en la materia, por ejemplo antiestáticos, potenciadores de flujo y potenciadores de adhesión.

Para acelerar la fotopolimerización es posible añadir como aditivos adicionales (d) una gran variedad de aminas, por ejemplo trietanolamina, N-metil-dietanolamina, p-dimetilaminobenzoato de etilo o cetona de Michler. La acción de las aminas puede potenciarse mediante la adición de cetonas aromáticas, por ejemplo de tipo benzofenona. Las aminas adecuadas para su utilización como agentes de captura de oxígeno son, por ejemplo, N,N-dialquilaminas sustituidas, como se ha descrito en la PE 339 841. Otros acelerantes, co-iniciadores y auto-oxidantes son los tioles, tioéteres, disulfuros y fosfinas, como se ha descrito por ejemplo en la PE 438 123 y GB 2 180 358. También es posible añadir a las composiciones de acuerdo con la invención reactivos de transferencia de cadenas habituales en la materia. Son ejemplos los mercaptanos, aminas y benzotiazol.

La fotopolimerización también puede acelerarse mediante la adición, como aditivos adicionales (d), de fotosensibilizadores que cambian o amplían la sensibilidad espectral. Estos incluyen especialmente compuestos aromáticos carbonilo, por ejemplo benzofenona, tioxantona, lo que incluye especialmente derivados de isopropiltioxantona, antraquinona y 3-acilcumarina, terfenilos, cetonas estirilo, y 3-(aroilmetilen)-tiazolinas, canforquinona y también los colorantes eosina, rodamina y eritrosina. Las aminas mencionadas anteriormente, por ejemplo, también pueden considerarse fotosensibilizadores. Otros ejemplos de tales fotosensibilizadores son

1. Tioxantonas

Tioxantona, 2-isopropiltio-2-clorotioxantona, 2-dodeciltioxantona, 2,4-dietiltioxantona, 2,4-dimetiltioxantona, 1-metoxicarboniltioxantona, 2-etoxi-carboniltioxantona, 3-(2-metoxietoxicarbonil)-tioxantona, 4-butoxicarboniltioxantona, 3-butoxicarbonil-7-metiltioxantona, 1-ciano-3-clorotioxantona, 1-etoxicarbonil-3-clorotioxantona, 1-etoxicarbonil-3-etoxitioxantona, 1-etoxicarbonil-3-amino-tioxantona, 1-etoxicarbonil-3-fenilsulfuriltioxantona, 3,4-di[2-(2-metoxietoxi)etoxicarbonil]tioxantona, 1-etoxicarbonil-3-(1-metil-1-morfolinoetil)-tioxantona, 2-metil-6-di-metoximetil-tioxantona, 2-metil-6-(1,1-dimetoxibencil)-tioxantona, 2-morfolinometiltioxantona, 2-metil-6-morfolinometiltioxantona, N-aliltioxantona-3,4-dicarboximida, N-octiltioxantona-3,4-dicarboximida, N-(1,1,3,3-tetrametil-butilo)-tioxantona-3,4-dicarboximida, 1-fenoxitioxantona, 6-etoxicarbonil-2-metoxitioxantona, 6-etoxicarbonil-2-metiltioxantona, éster de tioxantona-2-poli-etilenglicol, cloruro de 2-hidroxi-3-(3,4-dimetil-9-oxo-9H-tioxanton-2-iloxi)-N,N,N-trimetil-1-propanaminio;

2. Benzofenonas

Benzofenona, 4-fenilbenzofenona, 4-metoxibenzofenona, 4,4'-dimetoxibenzofenona, 4,4'-dimetilbenzofenona, 4,4'-di-clorobenzofenona, 4,4'-dimetilaminobenzofenona, 4,4'-di-etilaminobenzofenona, 4-metilbenzofenona, 2,4,6-trimetilbenzofenona, 4-(4-metiltiofenil)-benzofenona, 3,3'-dimetil-4-metoxibenzofenona, 2-benzoilbenzoato de metilo, 4-(2-hidroxi-etiltio)-benzofenona, 4-(4-toliltio)-benzofenona, cloruro de 4-benzoil-N,N,N-trimetilbencenometanaminio, cloruro de 2-hidroxi-3-(4-benzoilfenoxi)-N,N,N-trimetil-1-propanaminio monohidrato, 4-(13-acriloil-1,4,7,10,13-pentaotridecil)-benzofenona, cloruro de 4-benzoil-N,N-dimetil-N-[2-(1-oxo-2-propenil)oxi]etil-bencenometanaminio;

3. 3-Acilcumarinas

3-Benzoilcumarina, 3-benzoil-7-metoxicumarina, 3-benzoil-5,7-di(propoxi)cumarina, 3-benzoil-6,8-diclorocumarina, 3-benzoil-6-clorocumarina, 3,3'-carbonil-bis[5,7-di(propoxi)cumarina], 3,3'-carbonil-bis(7-metoxicumarina), 3,3'-carbonil-bis(7-dietilaminocumarina), 3-isobutirol-cumarina, 3-benzoil-5,7-dimetoxicumarina, 3-benzoil-5,7-di-etoxicumarina, 3-benzoil-5,7-dibutoxicumarina, 3-benzoil-5,7-di(metoxietoxi)-cumarina, 3-benzoil-5,7-di(aliloxi)-cumarina, 3-benzoil-7-dimetilaminocumarina, 3-benzoil-7-dietilaminocumarina, 3-isobutirol-7-dimetilaminocumarina, 5,7-dimetoxi-3-(1-naftoil)-cumarina, 5,7-dimetoxi-3-(1-naftoil)-cumarina, 3-benzoilbenzo[f]cumarina, 7-dietil-amino-3-tienilcumarina, 3-(4-cianobenzoil)-5,7-dimetoxi-cumarina;

4. 3-(Aroilmtilen)-tiazolinas

3-Metil-2-benzoilmetilen- β -naftotiazolina, 3-metil-2-benzoilmetilen-benzotiazolina, 3-etil-2-propionilmetilen- β -naftotiazolina;

ES 2 324 983 T3

5. Otros compuestos carbonilo

Acetofenona, 3-metoxiacetofenona, 4-fenilacetofenona, bencilo, 2-acetilnaftaleno, 2-naftaldehído, 9,10-antraqui-
5 nona, 9-fluorenona, dibenzosuberona, xantona, 2,5-bis(4-dietilaminobenciloiden)ciclopentanona, α -(para-dimetil-ami-
nobenciloiden)-cetonas, como 2-(4-dimetilamino-bencilo-iden)-indan-1-ona o 3-(4-dimetilaminofenil)-1-indan-5-il-
propenona, 3-feniltioftalimida, N-metil-3,5-di(etiltio)-ftalimida.

10 El proceso de curado, especialmente en el caso de composiciones pigmentadas (por ejemplo composiciones pig-
mentadas con dióxido de titanio), también puede complementarse con la adición, como aditivos adicionales (d), de un
componente que forma radicales libres bajo condiciones térmicas, por ejemplo un compuesto azo, como 2,2'-azobis
(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), un triazeno, diazosulfuro, pentazadieno o un compuesto peroxi, por ejemplo un
hidroperóxido o peroxicarbonato, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo, como se ha descrito por ejemplo en PE
245 639.

15 Las composiciones de acuerdo con la invención también pueden comprender como aditivos adicionales (d) un co-
lorante fotoreducible, por ejemplo un colorante xanteno, benzoxanteno, benzotioxanteno, tiazina, pironina, porfirina o
acridina y/o un compuesto trihalometilo escindible por radiación. Se describen composiciones similares, por ejemplo,
en la PE 445 624.

20 Otros aditivos usuales (d) son - dependiendo del uso previsto - abrillantadores ópticas, rellenos, pigmentos, tanto
pigmentos blancos como coloreados, colorantes, antiestáticos, agentes humectantes o mejoradores de flujo. Para curar
recubrimientos gruesos y pigmentados es adecuado añadir microcuentas de vidrio o fibras de vidrio pulverizado, como
se ha descrito por ejemplo en la US 5 013 768.

25 Las formulaciones también pueden comprender colorantes y/o pigmentos blancos o coloreados. Dependiendo del
uso previsto, pueden utilizarse tanto pigmentos inorgánicos como orgánicos. Tales aditivos serán conocidos para el
experto en la materia; algunos ejemplos son los pigmentos de dióxido de titanio, por ejemplo de tipo rutilo o anatasa,
negro carbón, óxido de zinc, como blanco zinc, óxidos de hierro, como amarillo óxido de hierro, rojo óxido de hierro,
30 amarillo cromio, verde cromio, amarillo níquel titanio, azul ultramarino, azul cobalto, vanadato de bismuto, amarillo
cadmio y rojo cadmio. Ejemplos de pigmentos orgánicos son los pigmentos mono- o bis-azo, y también los complejos
metálicos de los mismos, pigmentos ftalocianina, pigmentos policíclicos, por ejemplo perileno, antraquinona, tioíndi-
go, pigmentos quinacridona o trifenilmetano, y también diqueto-pirrol-pirrol, isoindolinona, por ejemplo pigmentos
tetracloroisoindolinona, isoindolina, dioxazina, benzimidazolona y quinoftalona. Los pigmentos pueden utilizarse en
35 en las formulaciones sólo o en una mezcla. Dependiendo del uso previsto, los pigmentos se añaden a las formulaciones
en cantidades habituales en la materia, por ejemplo en una cantidad de entre 0,1 y 60% en peso, entre 0,1 y 30% en
peso o entre 10 y 30% en peso, en base a la masa total.

Las formulaciones también pueden comprender, por ejemplo, colorantes orgánicos de una extremadamente amplia
40 variedad de clases. Son ejemplos los colorantes azo, colorantes de metina, colorantes de antraquinona y colorantes de
complejos metálicos. Las concentraciones usuales son, por ejemplo, entre el 0,1 y el 20%, especialmente entre el 1 y
5%, en base a la masa total.

Dependiendo de la formulación utilizada, también es posible utilizar como estabilizantes los compuestos que neu-
45 tralizan ácidos, especialmente las aminas. Se describen sistemas adecuados, por ejemplo, en la JP-A 11-199610. Son
ejemplos la piridina y los derivados de la misma, N-alquil-o N,N-dialquil-anilinas, derivados pirazina, derivados pirrol,
etc.

La elección de los aditivos vendrá indicada por el campo de utilización en cuestión y las propiedades deseadas para
ese área. Los aditivos (d) descritos anteriormente son habituales en la materia y de acuerdo con ello, se utilizan en
50 las cantidades habituales en la materia. La proporción de aditivos adicionales en las formulaciones de acuerdo con la
invención es, por ejemplo, de entre el 0,01 y el 10% en peso, por ejemplo entre el 0,05 y el 5% en peso, especialmente
entre 0,1 y 5% en peso.

La invención está relacionada también con las composiciones que comprenden como componente (a) al menos un
55 compuesto fotopolimerizable etilénicamente insaturado disuelto o emulsificado en agua. Tales dispersiones acuosas
prepoliméricas curables por radiación están comercialmente disponibles con muchas variaciones y deben entenderse
como dispersiones que consisten en agua y al menos un prepolímero dispersado en ellas. La concentración de agua
en estos sistemas es, por ejemplo, de entre el 2 y el 80% en peso, especialmente entre el 30 y el 60% en peso. El
prepolímero curable por radiación o la mezcla de prepolímeros está presente, por ejemplo, en concentraciones de
60 entre el 95 y el 20% en peso, especialmente entre el 70 y el 40% en peso. En tales composiciones la suma de los
porcentajes mencionados para el agua y el prepolímero será de 100 en cada caso, y también incluirán los componentes
auxiliares y aditivos, que estarán presentes en cantidades variables de acuerdo con el uso previsto.

Los prepolímeros curables por radiación que forman películas, que se dispersan, o en muchos casos se disuelven en
65 agua, son prepolímeros mono- o poli-funcionales etilénicamente insaturados que pueden iniciarse mediante radicales
libres, cuyos prepolímeros son conocidos *per se* para las dispersiones de prepolímero acuosas y contienen, por ejemplo,
entre 0,01 y 1,0 mol de dobles enlaces polimerizables por cada 100 g de prepolímero y poseen un peso molecular medio
de, por ejemplo, al menos 400, especialmente de entre 500 y 10.000. Sin embargo, dependiendo del uso previsto,

también pueden ser adecuados los prepolímeros con un peso molecular superior. Se utilizan, por ejemplo, poliésteres que contienen dobles enlaces C-C polimerizables con un número ácido de un máximo de 10, poliésteres que contienen dobles enlaces C-C polimerizables, productos de reacción que contienen grupos hidroxilo de un poliepóxido que contienen al menos dos grupos epoxi por molécula con al menos un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado, (met)acrilatos de poliuretano y copolímeros acrílicos que contienen radicales acrílicos α,β -etilénicamente insaturados, como se ha descrito en la PE 12 339. También pueden utilizarse mezclas de tales prepolímeros. También son adecuados los prepolímeros polimerizables descritos en la PE 33 896, que son aductos de tioéter de prepolímeros polimerizables con un peso molecular medio de al menos 600, un contenido de grupos carboxilo de entre el 0,2 y el 15% y un contenido de entre 0,01 y 0,8 moles de dobles enlaces C-C polimerizables por cada 100 g de prepolímero. Otras dispersiones acuosas adecuadas basadas en productos de polimerización específicos de (met)acrilatos de alquilo se describen en la PE 41 125, y los prepolímeros de acrilatos de uretano adecuados dispersables en agua y curables por radiación pueden encontrarse en la DE 2 936 039.

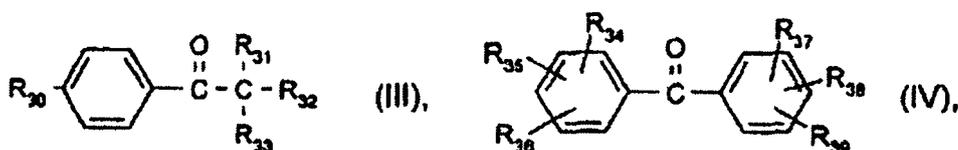
Como aditivos adicionales, tales dispersiones acuosas de prepolímero curables por radiación pueden comprender los aditivos adicionales (d) descritos anteriormente, es decir por ejemplo agentes dispersantes, emulsificantes, antioxidantes, estabilizantes frente a la luz, colorantes, pigmentos, rellenos, por ejemplo talco, yeso, ácido silícico, rutilo, negro carbón, óxido de zinc, óxidos de hierro, acelerantes de la reacción, agentes de flujo, deslizantes, agentes humectantes, espesantes, agentes matificantes, antiespumantes y otros adyuvantes habituales en la tecnología de recubrimiento de superficies. Los agentes dispersantes adecuados incluyen compuestos orgánicos de elevado peso molecular solubles en agua con grupos polares, por ejemplo polivinilalcoholes, polivinilpirrolidona y éteres de celulosa. Como emulsificantes es posible utilizar emulsificantes no iónicos y cuando sea apropiado, también emulsificantes iónicos.

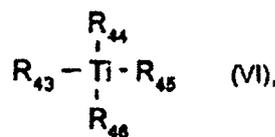
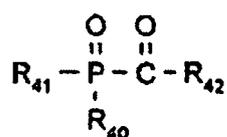
Los fotoiniciadores de fórmula I de acuerdo con la invención también pueden dispersarse como tales en soluciones acuosas y añadirse en esta forma dispersada a las mezclas a curar. Cuando se añaden emulsificantes adecuados no iónicos o, cuando sea aplicable, se añaden emulsificantes iónicos, los compuestos de fórmula II o III de acuerdo con la invención pueden incorporarse mezclando y por ejemplo mezclándose en agua, formando emulsiones estables que pueden utilizarse en sí mismas como fotoiniciadores, especialmente para mezclas fotocurables acuosas como se ha descrito anteriormente.

En ciertos casos puede ser ventajoso utilizar mezclas de dos o más de los fotoiniciadores de acuerdo con la invención. Por supuesto, también es posible utilizar mezclas con fotoiniciadores conocidos, por ejemplo mezclas con canforquinona, benzofenona, derivados benzofenona, acetofenona, derivados acetofenona, por ejemplo cetonas α -hidroxicicloalquilfenilo o 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propanona, dialcoxiacetofenonas, α -hidroxi- o α -aminoacetofenonas, por ejemplo (4-metiltiobenzoil)-1-metil-1-morfolino-etano, (4-morfolino-benzoil)-1-bencilo-1-dimetil-amino-propano, 4-aróil-1,3-dioxolanos, éteres de benzoinalquilo y cetales de bencilo, por ejemplo dimetilcetal de bencilo, glioxalatos de fenilo y derivados de los mismos, glioxalatos de fenilo diméricos, perésteres, por ejemplo perésteres del ácido benzofenonatetracarboxílico, por ejemplo como se ha descrito en la EP 126 541, óxidos de monacilfosfina, por ejemplo óxido de (2,4,6-trimetil-benzoil)-fenil-fosfina, óxidos de bisacilfosfina, por ejemplo óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-(2,4,4-trimetil-pent-1-il)-fosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenil-fosfina o óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-(2,4-dipenti-loxifenil)fosfina, óxidos de trisacilfosfina, halometiltriazinas, por ejemplo 2-[2-(4-metoxi-fenil)-vinil]-4,6-bis-triclorometil[1,3,5]triazina, 2-(4-metoxi-fenil)-4,6-bis-triclorometil [1,3,5]triazina, 2-(3,4-dimetoxi-fenil)-4,6-bis-triclorometil[1,3,5]triazina, 2-metil-4,6-bis-triclorometil[1,3,5]triazina, hexaarilbisimidazol/sistemas coiniador, por ejemplo orto-clorohexafenil-bisimidazol en combinación con 2-mercaptobenzotiazol; compuestos de ferroceno o titanocenos, por ejemplo dicitlopentadienil-bis(2,6-difluoro-3-pirroló-fenil) titanio; compuestos éster de O-aciloxima como los descritos por ejemplo en la GB 2 339 571. Como coiniadores también es posible utilizar compuestos borato.

Cuando los fotoiniciadores de acuerdo con la invención se utilizan en sistemas híbridos (que en este contexto significan mezclas de sistemas de curado por radicales libres y por cationes), además de los endurecedores de radicales libres de acuerdo con la invención también se utilizan fotoiniciadores catiónicos, por ejemplo peróxido de benzoilo (otros peróxidos adecuados se describen en la US 4 950 581, columna 19, líneas 17-25), sulfonio aromático, sales de fosfonio o yodonio, como las descritas por ejemplo en la US 4 950 581, de la columna 18, línea 60 a la columna 19, línea 10, o sales de un complejo ciclopentadienilareno-hierro (II), por ejemplo hexafluorofosfato de (η 6-isopropilbenzeno) (η 6-ciclopentadienil) hierro(II) o ácidos fotolatentes basados en oximas, como se describe, por ejemplo, en la GB 2 348 644, US 4 450 598, US 4 136 055, WO 00/10972 y WO 00/26219.

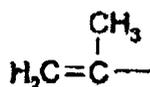
La invención también está relacionada con composiciones en las que los fotoiniciadores adicionales (c) son compuestos de fórmula III, IV, V y/o VI



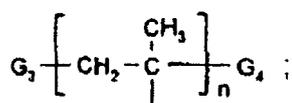


en los que

R₃₀ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alcoxi C₁-C₁₈, -OCH₂CH₂-OR₄₇, morfolino, SCH₃, un grupo



o un grupo



n tiene un valor de entre 2 y 10;

G₃ y G₄ son el uno independientemente del otro grupos terminales de la unidad polimérica, especialmente hidrógeno o CH₃;

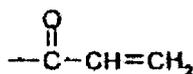
R₃₁ es hidroxilo, alcoxi C₁-C₁₆, morfolino, dimetilamino o -O(CH₂CH₂O)_m-alquilo C₁-C₁₆;

R₃₂ y R₃₃ son el uno independientemente del otro hidrógeno, alquilo C₁-C₁₆, fenilo, bencilo, alcoxi C₁-C₁₆ o -O(CH₂CH₂O)_m-alquilo C₁-C₁₆, o R₃₂ y R₃₃ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo ciclohexilo;

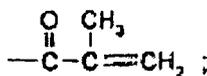
m es un número de 1 a 20;

en el que R₃₁, R₃₂ y R₃₃ no son todos simultáneamente alcoxi C₁-C₁₆ o -O(CH₂CH₂O)_m-alquilo C₁-C₁₆;

R₄₇ es hidrógeno,



o



R₃₄, R₃₆, R₃₇ y R₃₈ son el uno independientemente del otro hidrógeno o metilo;

R₃₅ y R₃₉ son hidrógeno, metilo o feniltio, con el anillo fenilo del radical feniltio no sustituido o sustituido en las posiciones 4, 2, 2,4 o 2,4,6 por alquilo C₁-C₄;

R₄₀ y R₄₁ son el uno independientemente del otro alquilo C₁-C₂₀, ciclohexilo, ciclopentilo, fenilo, naftilo o bifenilo, siendo estos radicales no sustituidos o sustituidos por halógeno, alquilo C₁-C₁₂ y/o alcoxi C₁-C₁₂, o R₄₀ y R₄₁ son anillos heterocíclicos de 5 o 6 miembros que contienen S o N o -(CO)R₄₂;

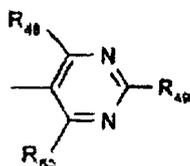
R₄₂ es ciclohexilo, ciclopentilo, fenilo, naftilo o bifenilo, siendo estos radicales no sustituidos o sustituidos por halógeno, alquilo C₁-C₄ y/o alcoxi C₁-C₄, o R₄₂ es un anillo heterocíclicos de 5 o 6 miembros que contienen S o N;

R₄₃ y R₄₄ son el uno independientemente del otro ciclopentadienilo que no está sustituido o mono-, di- o tri-sustituido por alquilo C₁-C₁₈, alcoxi C₁-C₁₈, ciclopentilo, ciclohexilo o halógeno;

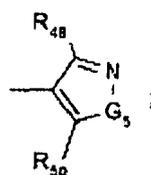
ES 2 324 983 T3

R₄₅ y R₄₆ son el uno independientemente del otro fenilo que está sustituido por átomos de flúor o CF₃ en al menos una de las dos posiciones orto al enlace de titanio-carbono y puede contener, como sustituyentes adicionales en el anillo aromático, polioxaalquilo o pirrolinilo que no está sustituido o está sustituido por uno o dos sustituyentes alquilo C₁-C₁₂, di(alquilo C₁-C₁₂)aminometilo, morfolinometilo, alquenilo C₂-C₄, metoximetilo, etoximetilo, trimetilsililo, formilo, metoxi o fenilo,

o R₄₅ y R₄₆ son



o



R₄₈, R₄₉ y R₅₀ son el uno independientemente del otro hidrógeno, halógeno, alquenilo C₂-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, alcoxi C₂-C₁₂ interrumpido por entre uno y cuatro átomos de O, ciclohexiloxi, ciclopentiloxi, fenoxi, benciloxi, o fenilo o bifenililo cada uno de ellos no sustituido o sustituido por alcoxi C₁-C₄, halógeno, feniltio o por tioalquilo C₁-C₄,

en el que R₄₈ y R₅₀ no son simultáneamente hidrógeno y en el radical al menos un radical R₄₈ o R₅₀ es alcoxi C₁-C₁₂, alcoxi C₂-C₁₂ interrumpido por entre uno y cuatro átomos de O, ciclohexiloxi, ciclopentiloxi, fenoxi o benciloxi;

G₅ es O, S o NR₅₁;

y R₅₁ es alquilo C₁-C₈, fenilo o ciclohexilo.

R₃₀ como alquilo C₁-C₁₈ puede tener los mismos significados que se han descrito para los compuestos de fórmula I. R₃₂ y R₃₃ como alquilo C₁-C₆ y R₃₁ como alquilo C₁-C₄ también pueden tener los mismos significados que se han descrito anteriormente, hasta el respectivo número de átomos de carbono.

Alcoxi C₁-C₁₈ es, por ejemplo, alcoxi ramificado o no ramificado, por ejemplo metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, isobutoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, pentiloxi, hexiloxi, heptiloxi, octiloxi, 2,4,4-trimetil-pent-1-iloxi, 2-etilhexiloxi, noniloxi, deciloxi, dodeciloxi o octadeciloxi.

Alcoxi C₂-C₁₂ tiene los mismos significados que se han descrito anteriormente hasta el número apropiado de átomos de carbono.

Alcoxi C₁-C₁₆ tiene los mismos significados que se han descrito anteriormente hasta el número apropiado de átomos de carbono, dando preferencia a deciloxi, metoxi y etoxi, especialmente metoxi y etoxi.

El radical -O(CH₂CH₂O)_m-alquilo C₁-C₁₆ indica entre 1 y 20 unidades de óxido de etileno consecutivas cuya cadena se termina con un grupo alquilo C₁-C₁₆. Preferiblemente m está entre 1 y 10, por ejemplo entre 1 y 8, especialmente entre 1 y 6. La cadena de unidades de óxido de etileno preferiblemente se termina con un grupo alquilo C₁-C₁₀, por ejemplo por un grupo alquilo C₁-C₈, especialmente por un grupo alquilo C₁-C₄.

R₃₅ como anillo feniltio sustituido es preferiblemente p-toliltio.

R₄₀ y R₄₁ como alquilo C₁-C₂₀ son lineales o ramificados y son, por ejemplo, alquilo C₁-C₁₂, C₁-C₈, C₁-C₆ o C₁-C₄. Los ejemplos son los indicados anteriormente. R₄₀ como alquilo es preferiblemente alquilo C₁-C₈.

R₄₀, R₄₁ y R₄₂ como fenilo sustituido son anillos fenilo de mono- a penta-sustituidos, por ejemplo mono-, di- o tri-sustituidos, especialmente tri- o di-sustituidos. Los grupos fenilo, naftilo o bifenililo sustituidos están sustituidos por ejemplo por alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo o terc-butilo, o por alcoxi C₁-C₄ lineal o ramificado, como metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, isobutoxi, sec-butoxi o terc-butoxi, preferiblemente por metilo o metoxi.

ES 2 324 983 T3

Cuando R_{40} , R_{41} y R_{42} son un anillo heterocíclico 5 o 6 miembros que contiene S o N, éstos son, por ejemplo, tienilo, pirrolilo o piridilo.

5 En el término di(alquilo C_1 - C_{12})aminometilo, el alquilo C_1 - C_{12} tiene los mismos significados indicados anteriormente.

El alqueno C_2 - C_{12} es lineal o ramificado, puede ser mono- o poli-insaturado y es, por ejemplo, alilo, metalilo, 1,1-dimetilalilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 1,3-pentadienilo, 1-hexenilo o 1-octenilo, especialmente alilo.

10 El tioalquilo C_1 - C_4 es lineal o ramificado y es, por ejemplo, metiltio, etiltio, n-propiltio, isopropiltio, n-butiltio, isobutiltio, sec-butiltio o terc-butiltio, preferiblemente metiltio.

El alqueno C_2 - C_4 es, por ejemplo, alilo, metalilo, 1-butenilo o 2-butenilo.

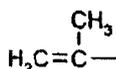
15 Halógeno es flúor, cloro, bromo o yodo, preferiblemente flúor, cloro o bromo.

El término polioxaalquilo incluye alquilo C_2 - C_{20} está interrumpido por entre 1 y 9 átomos de O e indica por ejemplo unidades estructurales como CH_3 -O- CH_2 -, CH_3CH_2 -O- CH_2CH_2 -, $CH_3O[CH_2CH_2O]_y$ - en el que $y = 1-9$, $-(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_3$ y $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$.

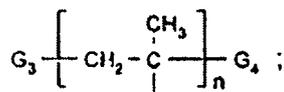
20 Se le da preferencia a las composiciones en las que

R_{30} es hidrógeno, $-OCH_2CH_2-OR_{47}$, morfolino, SCH_3 , un grupo

25



30 o un grupo



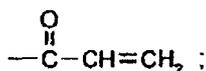
35

R_{31} es hidroxilo, alcoxi C_1 - C_{16} , morfolino o dimetilamino;

40 R_{32} y R_{33} son el uno independientemente del otro alquilo C_1 - C_4 , fenilo, bencilo o alcoxi C_1 - C_{16} , o R_{32} y R_{33} junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo ciclohexilo;

R_{47} es hidrógeno o

45



R_{34} , R_{35} y R_{36} y R_{37} , R_{38} y R_{39} son hidrógeno o alquilo C_1 - C_4 ;

50 R_{40} es alquilo C_1 - C_{12} , fenilo no sustituido, o fenilo sustituido por alquilo C_1 - C_{12} y/o alcoxi C_1 - C_{12} ;

R_{41} es $(CO)R_{42}$; y

55

R_{42} es fenilo que está sustituido por alquilo C_1 - C_4 y/o alcoxi C_1 - C_4 .

60 Los compuestos preferibles de fórmula III, IV, V y VI son α -hidroxiciclohexil fenil cetona o 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propanona, (4-metil-tiobenziloil)-1-metil-1-morfolino-etano, (4-morfolino-benziloil)-1-bencil-1-dimetilamino-propano, bencil dimetil cetal, óxido de (2,4,6-trimetilbenziloil)-fenil-fosfina, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-(2,4,4-trimetilpent-1-il)fosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenziloil)-fenil-fosfina u óxido de bis(2,4,6-trimetil-benzoil)-(2,4-dipentiloxifenil)fosfina y dicitlopentadienil-bis(2,6-difluoro-3-pirrolotitanio).

También son composiciones preferibles las que en la fórmula III R_{32} y R_{33} son el uno independientemente del otro alquilo C_1 - C_6 , o junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo ciclohexilo y R_{31} es hidroxilo.

65 La proporción de compuestos de fórmula I (=componente fotoiniciador (b)) en una mezcla de compuestos de fórmula III, IV, V y/o VI (=componente fotoiniciador (c)) está entre el 5 y el 99%, por ejemplo 20-80%, preferiblemente entre el 25 y el 75%.

ES 2 324 983 T3

También son importantes las composiciones en las que en los compuestos de fórmula III R_{32} y R_{33} son idénticos y son metilo y R_{31} es hidroxilo o isopropoxi.

5 La preferencia de da asimismo a las composiciones que comprenden los compuestos de fórmula I y los compuestos de fórmula V en los que

R_{40} es fenilo que no está sustituido o está sustituido por uno a tres sustituyentes alquilo C_1-C_{12} y/o alcoxi C_1-C_{12} o es alquilo C_1-C_{12} ;

10 R_{41} es un grupo $(CO)R_{42}$ o fenilo; y

R_{42} es fenilo sustituido por uno a tres sustituyentes alquilo C_1-C_4 o alcoxi C_1-C_4 .

15 Son de un interés muy especial las composiciones como se han descrito anteriormente que comprenden mezclas de fotoiniciador de fórmula I, III, IV, V y/o VI y son líquidas a temperatura ambiente.

20 La preparación de compuestos de fórmula III, IV, V y VI es conocida generalmente por el experto en la materia y alguno de los compuestos están disponibles comercialmente. La preparación de compuestos oligoméricos de fórmula III se describe, por ejemplo, en PE 161 463. Una descripción de la preparación de los compuestos de fórmula IV puede encontrarse por ejemplo en PE 209 831. La preparación de los compuestos de fórmula V se describe por ejemplo en PE 7508, PE 184 095 y GB 2 259 704. La preparación de compuestos de fórmula VI se describe por ejemplo en PE 318 894, PE 318 893 y PE 565 488.

25 Las composiciones fotopolimerizables comprenden el fotoiniciador de forma ventajosa en una cantidad de entre 0,05 y 20% en peso, por ejemplo entre 0,05 y 15% en peso, preferiblemente entre 0,1 y 5% en peso, en base a la composición. la cantidad de fotoiniciador indicada está relacionada con la suma de todos los fotoiniciadores añadidos cuando se utilizan las mezclas de los mismos, es decir el fotoiniciador (b) y los fotoiniciadores (b) + (c).

30 Los compuestos de acuerdo con la invención en los que X es un radical que contiene siloxano son especialmente adecuados como fotoiniciadores para las cubiertas de superficie, especialmente para acabados en automoción. Dichos fotoiniciadores no se distribuyen en la formulación para curar tan homogéneamente como sea posible, pero se concentran selectivamente en la superficie de la cubierta curada; es decir el iniciador se orienta selectivamente hacia la superficie de una formulación.

35 Las composiciones fotopolimerizables pueden utilizarse para una serie de propósitos, por ejemplo como tintas de impresión, como tintas de impresión de pantallas, tintas de impresión flexográficas y offset, como cubiertas claras, como cubiertas de color, como cubiertas blancas, por ejemplo para madera o metal, como recubrimiento en polvo, como materiales de recubrimiento *inter alia* para papel, madera, metal o plástico, como pinturas curables con la luz del sol para hacer estructuras y carreteras, para procesos de reproducción fotográfico, para materiales de grabado
40 holográfico, para procesos de grabación de imágenes o en la producción de placas impresas que pueden revelarse utilizando solventes orgánicos o utilizando medio alcalino-acuoso, para la producción de máscaras para impresión de pantallas, como compuestos de relleno dental, como adhesivos, como adhesivos sensibles a la presión, como resinas laminadas, como fotoresistentes, por ejemplo galvanoresistentes, como resistentes al grabado o resistentes permanentes, ambas películas líquidas y secas, como dieléctricos fotoestructurables, y como máscaras de soldadura para circuitos electrónicos, como resistentes en la producción de filtros de color para cualquier tipo de pantalla de visualización o en la creación de estructuras durante la fabricación de pantallas de plasma y pantallas electroluminiscentes, en la producción de conmutadores ópticos, rejillas ópticas (rejillas de interferencia), en la fabricación de artículos tridimensionales mediante curado en masa (curado UV en moldes transparentes) o de acuerdo con el proceso de estereolitografía, como se describe, por ejemplo, en US 4 575 330, en la fabricación de materiales compuestos (por
45 ejemplo poliésteres de estireno que puede incluir fibras de vidrio y/o otras fibras y otros adyuvantes) y otras composiciones estratificadas, en el recubrimiento o sellado de componentes electrónicos o como recubrimientos para fibra óptica. Las composiciones son también adecuadas para la producción de lentes ópticas, por ejemplo lentes de contacto o lentes Fresnel, y también en la fabricación de aparatos médicos, soportes o implantes. Las composiciones también son adecuadas para la preparación de geles con propiedades termotrópicas. Dichos geles se describen por ejemplo
50 en DE 197 00 064 y PE 678 534. Las composiciones pueden también utilizarse en pinturas de película en seco, como se ha descrito por ejemplo en Paint & Coatings Industry, Abril 1997, 72 o Plastics World, Vol. 54, N° 7, página 48(5).

60 Los compuestos de acuerdo con la invención pueden también utilizarse como iniciadores para la emulsión, polimerización de cuentas o suspensiones o como iniciadores de un paso de polimerización para fijar los estados de orientación de los monómeros líquido-cristalino y oligómeros o como iniciadores para tintes fijadores sobre materiales orgánicos.

65 En los recubrimientos de superficie, se utilizan frecuentemente mezclas de un prepolímero con monómeros poliinsaturados que también comprenden un monómero monoinsaturado, el prepolímero en particular determina las propiedades de la película de recubrimiento de superficie, de forma que un experto en la materia será capaz de influir en las propiedades de la película curada al variar el prepolímero. Las funciones del monómero poliinsaturado como agente de entrecruzamiento, que otorga insolubilidad a la película de recubrimiento de superficie. Las funciones

del monómero monoinsaturado como diluyente reactivo, mediante la que se reduce la viscosidad sin la necesidad de utilizar un disolvente.

Las resinas de poliéster insaturado se utilizan generalmente en sistemas de dos componentes junto con un monómero monoinsaturado, preferiblemente estireno. Para los fotoresistentes, se utilizan a menudo los sistemas específicos de un componente, por ejemplo polimaleinimidas, policalconas o poliimidas, como se ha descrito en DE 2 308 830.

Los compuestos y mezclas de los mismos de acuerdo con la invención pueden utilizarse también como fotoiniciadores de radicales libres o sistemas fotoiniciadores para recubrimientos en polvo curable por radiación. Los recubrimientos en polvo pueden estar basados en resinas sólidas y monómeros que contienen dobles enlaces reactivos, por ejemplo maleatos, éteres de vinilo, acrilatos, acrilamidas y mezclas de los mismos. Un recubrimiento en polvo curable por radiación UV libre de radicales puede formularse mezclando resinas de poliéster insaturado con acrilamidas sólidas (por ejemplo metil éster de metilacrilamidoglicolato) y un fotoiniciador libre de radicales de acuerdo con la invención, como se describe, por ejemplo, en la presentación "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 de M. Wittig y Th. Gohmann. De forma similar, los recubrimientos en polvo curables por radiación UV libres de radicales puede formularse mezclando resinas de poliéster insaturado con acrilatos sólidos, metacrilatos o éteres de vinilo y un fotoiniciador (o mezcla de fotoiniciadores) de acuerdo con la invención. Los recubrimientos en polvo pueden también comprender aglutinantes, como se describe, por ejemplo, en DE 4 228 514 y PE 636 669. Los recubrimientos en polvo curables por rayos UV pueden también comprender pigmentos blancos o coloreados. Por ejemplo, especialmente el dióxido de rutilo/titanio puede utilizarse en concentraciones de hasta aproximadamente 50% en peso para poder obtener un recubrimiento en polvo curable con un buen poder de ocultación. El proceso comprende normalmente rociar el polvo electroestáticamente o tribostáticamente en el sustrato, por ejemplo metal o madera, fundiendo el polvo con calor y, tras formar una capa lisa, curar el recubrimiento con radiación ultravioleta y/o luz visible, por ejemplo utilizando lámparas de mercurio de presión media, lámparas de haluros metálicos o lámparas de xenón. Una ventaja particular de los recubrimientos en polvo curables con radiación sobre los correspondientes recubrimientos curables térmicamente es que el flujo de tiempo tras el que las partículas de polvo se han fundido puede prolongarse tanto como se desee para asegurarse que se forma un recubrimiento liso de alto brillo. Al contrario, los sistemas curables térmicamente, los recubrimientos en polvo curable con radiación pueden formularse para que se fundan a temperaturas relativamente bajas sin el efecto no deseado de acortas su vida útil. Por esta razón son también adecuados como recubrimientos para sustratos sensibles al calor, como madera o plástico.

Además de los fotoiniciadores de acuerdo con la invención, las formulaciones de recubrimientos en polvo pueden también comprender absorbentes de rayos UV. Se han listado ejemplos apropiados anteriormente en los puntos 1 a 8.

Las composiciones fotocurables de acuerdo con la invención son adecuadas, por ejemplo, como materiales de recubrimiento para toda clase de sustrato, por ejemplo madera, tejidos, papel, cerámica, vidrio, plástico, como poliésteres, tereftalato de polietileno, poliolefinas y acetato de celulosa, especialmente en forma de películas, y también metales, como Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg o Co y GaAs, Si o SiO₂, a los que debe aplicarse la capa protectora o una imagen por ejemplo mediante exposición de la imagen en toda su extensión.

Los sustratos pueden recubrirse aplicando una composición líquida, una solución o una suspensión al sustrato. La elección del solvente y su concentración está dirigida por la naturaleza de la composición y el método de recubrimiento. El solvente será inerte, es decir no entrará en ninguna reacción química con los componentes, y será capaz de eliminarse de nuevo al secarse después de la operación de recubrimiento. Los solventes adecuados incluyen, por ejemplo, cetonas, éteres y ésteres, como metil etil cetona, isobutilo metil cetona, ciclopentanona, ciclohexanona, N-metilpirrolidona, dioxano, tetrahidrofurano, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 1-metoxi-2-propanol, 1,2-dimetoxietano, acetato de etilo, acetato de n-butilo y 3-etoxipropionato de etilo. La formulación se aplica uniformemente a un sustrato mediante métodos de recubrimiento conocidos, por ejemplo mediante recubrimiento por centrifugado, inmersión, recubrimiento por cuchillo, vertido en cortina, aplicación con pincel o pulverizador, especialmente por ejemplo mediante pulverizado electroestático y recubrimiento por rodillo inverso, y también mediante deposición electroforética. Es también posible aplicar la capa fotosensible a un soporte flexible temporal y después recubrir el sustrato final, por ejemplo una placa de circuitos revestido de cobre, transfiriendo la capa mediante laminación.

La cantidad aplicada (espesor de la capa) y la naturaleza del sustrato (soporte de la capa) depende del campo deseado de aplicación. El experto en la materia estará familiarizado con el espesor de la capa adecuado para el campo de aplicación en cuestión, por ejemplo el campo de la fotorresistencia, tintas de impresión o pinturas. El rango del espesor de la capa generalmente incluye valores entre alrededor de 0,1 mm a más de 10 mm, dependiendo del campo de aplicación.

Las composiciones sensibles a la radiación de acuerdo con la invención se utilizan, por ejemplo, como resistentes negativos que presentan un grado muy alto de fotosensibilidad y pueden revelarse en un medio alcalino-acuoso sin inflarse. Son adecuados como fotoresistentes para electrónica, como galvanoresistentes, resistentes al grabado, en películas secas y líquidas, como resistentes a soldaduras, como resistentes a la producción de filtros de color para cualquier tipo de pantalla de visualización, o en la formación de estructuras durante la fabricación de pantallas de plasma y pantallas electroluminescentes, para la producción de placas de impresión, como placas de impresión offset, para la fabricación de bloques de impresión para las imprentas, impresión de planos, impresión en bajorrelieve, impresión flexográfica o bloques de impresión de pantallas, para la preparación copias en relieve, por ejemplo para la

ES 2 324 983 T3

5 preparación de textos in braille, para la producción de colorantes, para su uso en el grabado de moldes o para su uso como microresistentes en la producción de circuitos integrados. Las composiciones pueden también utilizarse como aislantes fotoestructurables, para la encapsulación de materiales o como cubierta aislante para la producción de chips de computadoras, circuitos impresos y otros componentes eléctricos o electrónicos. Los posibles soportes de capa y las condiciones para procesar los sustratos recubiertos son variadas.

10 Los compuestos de acuerdo con la invención se utilizan también en la producción de materiales unicapa o multicapa para grabación de imágenes o duplicación de imágenes (copia, reprografía), que pueden ser monocromado o policromado. Estos materiales pueden también utilizarse en sistemas de pruebas de colores. En esta tecnología es también posible usar formulaciones que contienen microcápsulas, y para crear la imagen, el paso de exposición puede ser precedida por un paso térmico. Dichos sistemas y tecnologías y su uso se describen por ejemplo en US 5 376 459.

15 Para la grabación de información fotográfica, se usan grabaciones, por ejemplo, láminas de poliéster, acetato de celulosa o papeles recubiertos de plástico; para bloques de impresión offset por ejemplo especialmente aluminio tratado, para la producción de circuitos impresos por ejemplo laminados revestidos de cobre, y para la producción de circuitos integrados en obleas de silicio. El espesor de capa adecuado para los materiales fotográficos y bloques de impresión offset está generalmente entre alrededor de 0,5 mm y 10 mm, y para circuitos impresos entre 1,0 mm y alrededor de 100 mm.

20 Tras recubrir los sustratos, el solvente es generalmente se elimina por secado, lo que resulta en una capa fotoresistente sobre el soporte.

25 El término "exposición de la imagen en toda su extensión" incluye ambos tipos de exposición utilizando una fotomáscara con un patrón predeterminado, por ejemplo una transparencia, exposición utilizando un haz láser que se mueve sobre la superficie del sustrato recubierto, por ejemplo bajo el control de una computadora, y de forma que produce una imagen, e irradiación con haces de electrones controlados por computadora. También es posible utilizar máscaras de cristales líquidos que pueden accionarse píxel por píxel para crear imágenes digitales, como se ha descrito por ejemplo en A. Bertsch, J.Y. Jezequel, J.C. Andre en Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107, págs. 275-281 y by K.-P. Nicolay en Offset Printing 1997, 6, págs. 34-37.

30 Los polímeros conjugados, por ejemplo polianilinas, pueden convertirse a partir de un estado semiconductor a un estado conductivo mediante dopaje con protones. Los fotoiniciadores de acuerdo con la invención pueden también utilizarse para la exposición de la imagen en toda su extensión de composiciones poliméricas que comprenden dichos polímeros para formar estructuras conductoras (en las zonas irradiadas) que están contenidos en material aislante (zonas no expuestas). Tales materiales pueden utilizarse, por ejemplo, como componentes conductores o componentes conectores para la producción de componentes eléctricos o electrónicos.

35 Tras la exposición de la imagen en toda su extensión del material y antes del revelado, puede ser ventajoso llevar a cabo un tratamiento térmico durante un periodo relativamente corto. Durante el tratamiento térmico sólo las áreas expuestas se curan térmicamente. Las temperaturas utilizadas están generalmente entre 50 y 150°C, preferiblemente entre 80 y 130°C; la duración del tratamiento térmico está generalmente entre 0,25 y 10 minutos.

45 La composición fotocurable puede también utilizarse en un método para producir bloques de impresión o fotoresistentes, como se ha descrito por ejemplo en DE 4 013 358. En dicho método, antes, a la vez o tras la irradiación de la imagen en toda su extensión, la composición, sin una máscara, se expone brevemente a luz visible de una longitud de onda de al menos 400 nm. Tras la exposición y el tratamiento térmico opcional, las áreas no expuestas del recubrimiento fotosensible se eliminan utilizando un revelador de una forma conocida *per se*. Tal como se ha mencionado, las composiciones de acuerdo con la invención pueden desarrollarse en un medio alcalino-acuoso. Las soluciones de revelado alcalino-acuoso adecuadas son especialmente soluciones acuosas de hidróxidos de tetraalquilamonio o de silicatos de metal alcalino, fosfatos, hidróxidos y carbonatos. Si se desea, pueden añadirse cantidades relativamente pequeñas de agentes humectantes y/o solventes orgánicos a dichas soluciones. Los solventes orgánicos típicos que pueden añadirse en pequeñas cantidades a los fluidos de revelado son, por ejemplo, ciclohexanona, 2-etoxietanol, tolueno, acetona y mezclas de dichos solventes.

55 El fotocurado es de gran importancia para las tintas de impresión, ya que el tiempo de secado del aglutinante es un factor determinante en la tasa de producción de los productos gráficos y estará en el orden de fracciones de segundo. Las tintas curables por rayos UV son importantes especialmente para la impresión de pantallas, impresión flexográfica e impresión offset.

60 Tal como se ha mencionado anteriormente, las mezclas de acuerdo con la invención son también muy adecuadas para la producción de placas de impresión. Para esta aplicación se utilizan, por ejemplo, mezclas de poliamidas lineales solubles o caucho de estireno/butadieno o estireno/isopreno, poliácridatos o polimetil metacrilatos con grupos carboxilo, polivinil alcoholes o acrilatos de uretano con monómeros fotopolimerizables, por ejemplo amidas acrílicas o metacrílicas o ésteres acrílicos o metacrílicos y un fotoiniciador. Las películas y placas hechas de estos sistemas (seco o húmedo) se exponen a través del negativo (o positivo) del original y las porciones no curadas se eluyen entonces con un solvente adecuado.

ES 2 324 983 T3

Otro campo de utilización para el fotocurado es el recubrimiento con metales, por ejemplo en la aplicación de un acabado a láminas y tubos, cierres de latas o botellas, así como fotocurados en recubrimientos plásticos, por ejemplo suelos de PVC o recubrimientos de paredes. Ejemplos de fotocurado de recubrimientos de papel incluyen la aplicación de un acabado incoloro a las etiquetas, fundas de discos o cubiertas de libros.

5 También es de interés la utilización de los compuestos de acuerdo con la invención en el curado de moldes hechos de materiales compuestos. El material compuesto consiste en una matriz de material autosoportado, por ejemplo fibras de vidrio de lana, o alternativamente, por ejemplo, fibras vegetales [véase K.-P. Mieck, T. Reussmann en *Kunststoffe* 85 (1995), 366-370], que se impregnan con la formulación de fotocuración. El moldeado de los materiales compuestos se realiza haciendo que los compuestos de acuerdo con la invención alcancen un alto grado de estabilidad mecánica y resistencia. Los compuestos de acuerdo con la invención pueden también utilizarse como fotoendurecedores en el moldeado, impregnación y recubrimiento de materiales, como se describe, por ejemplo, en PE 7086. Tales materiales son, por ejemplo, resinas de capa fina, en las que una alta demanda se realiza en términos de actividad de curado y resistencia al amarillamiento, y materiales de moldeado reforzados con fibras, como paneles de luz corrugados longitudinalmente o transversalmente o de forma plana. Los procesos para la producción de dichos materiales de moldeado, como, por ejemplo, procesos manuales de aplicación, pulverización de fibras, procesos de hilado o bobinado, se describen, por ejemplo, en P.H. Selden in "Glasfaserverstärkte Kunststoffe", página 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967. Los artículos que pueden producirse, por ejemplo, de acuerdo con estos procesos son botes; paneles de aglomerado o contrachapado recubiertos en ambas caras con plásticos reforzados con fibra de vidrio; tuberías; equipamiento deportivo; cubiertas de techo; contenedores, etc. Otros Ejemplos de materiales de moldeado, impregnación y recubrimiento son las capas finas de resinas UP para materiales de moldeado que contienen fibra de vidrio (GRP), por ejemplo paneles corrugados y laminados de papel. Los laminados de papel pueden estar basados en resinas de urea o melamina. La capa fina se produce en un soporte (por ejemplo una lámina) antes de la producción del laminado. Las composiciones fotocurables de acuerdo con la invención pueden también utilizarse para fundir resinas o para el revestimiento de artículos, por ejemplo componentes electrónicos etc. También pueden utilizarse para revestir cavidades y tuberías. Para el curado, se utilizan lámparas de vapor de mercurio de presión media, como habituales en el curado UV, pero lámparas menos intensas, por ejemplo del tipo TL 40W/03 o TL40W/05, son también de interés particular. La intensidad de esas lámparas corresponde de forma aproximada con la de la luz del sol. La luz solar directa puede también utilizarse para el curado. Otra ventaja es que el material compuesto puede retirarse de la fuente de luz en un estado plástico parcialmente curado, y sometido a modelado, tras el cual se acaba de realizar la cura completa.

Los fotoiniciadores de acuerdo con la presente invención son también adecuados para su uso en las composiciones como recubrimientos para la fibra óptica. En general, para la fibra óptica está recubierta con una cubierta protectora directamente después de su producción. La fibra de vidrio se pinta y después se aplican uno o más recubrimientos al hilo de vidrio. Normalmente, se aplican uno, dos o tres recubrimientos, el recubrimiento más externo, por ejemplo, está pintado ("capa de tinta o cubierta de tinta"). Además, muchas de estas fibras ópticas así recubiertas pueden ponerse juntas en un haz y recubrirse juntos, es decir cablear las fibras. Las composiciones de acuerdo con la presente invención en general son adecuadas para cualquiera de estos recubrimientos, que deben presentar buena blandura en un amplio rango de temperatura, buena fuerza de tensión y rigidez y características rápidas de curado por rayos UV. Cada uno de los recubrimientos, primaria interna (usualmente un recubrimiento blando), primaria externa o secundaria (normalmente un recubrimiento más duro que el recubrimiento interno), recubrimiento terciario o de cableado, puede comprender al menos un oligómero curable por radiación, al menos un diluyente de monómero curable por radiación, al menos un fotoiniciador y aditivos. En general todos los oligómeros curables por radiación son adecuados. Son oligómeros preferibles los que tienen un peso molecular de al menos 500, por ejemplo 500-10000, 700-10000, 1000-8000 o 1000-7000, en particular oligómeros de uretano, que contiene al menos un grupo insaturado. Preferiblemente el oligómero curable por radiación posee dos grupos funcionales terminales. El recubrimiento puede contener no sólo un oligómero específico, sino también mezclas de diferentes oligómeros. La preparación de oligómeros adecuados es conocida por el experto en la materia y por ejemplo está publicada en US 6.136.880, que se incorpora aquí por referencia. Los oligómeros se preparan, por ejemplo, reaccionando un oligómero diol, preferiblemente un diol con 2-10 grupos polioxaalquilo, con un diisocianato o un poliisocianato y un monómero hidroxifuncional etilénicamente insaturado, por ejemplo (met)acrilato de hidroxialquilo. Ejemplos específicos de cada uno de los componentes nombrados antes, así como las proporciones adecuadas de estos componentes se proporcionan en US 6.136.880, que se incorpora aquí por referencia. El monómero curable por radiación puede utilizarse de manera que controle la viscosidad de la formulación de recubrimiento. De acuerdo con esto, se utiliza un monómero de baja viscosidad con al menos un grupo funcional capaz de fotoiniciar la polimerización. La cantidad por ejemplo se escoge para ajustar la viscosidad en un rango entre 1000 y 10.000 mPas, es decir normalmente se usa por ejemplo entre 10-90, o 10-80% en peso. El grupo funcional del diluyente de monómero preferiblemente es del mismo tipo que el del componente del oligómero, por ejemplo un acrilato o función éter de vinilo y un alquilo superior o porción poliéter. Ejemplos de diluyentes de monómero adecuados para las composiciones de recubrimiento de fibras ópticas se publica en US 6.136.880, col. 12, línea 11ff., que se incorpora aquí por referencia. En los recubrimientos primarios, preferiblemente se utilizan los monómeros con una funcionalidad acrilato o éter de vinilo y una porción poliéter de 4 a 20 átomos de C. Son ejemplos específicos los que se dan en la patente US que se incorpora aquí por referencia y citada anteriormente. La composición puede también comprender un poli(siloxano) como se ha descrito en US 5.595.820 para mejorar las propiedades adhesivas de la formulación en el sustrato de vidrio de la fibra óptica.

La composición de recubrimiento normalmente también comprende además aditivos, por ejemplo antioxidantes, estabilizadores de luz, absorbentes UV como por ejemplo los dados en la lista anterior, en particular [®]ANOX 1035, 1010, 1076, 1222, [®]TINUVIN P, 234, 320, 326, 327, 328, 329, 213, 292, 144, 622LD (todos suministrados por Ciba Specialty Chemicals), [®]ANTIGENE P, 3C, FR, GA- 80, [®]SUMISORB TM-061 (suministrados por Sumitomo Chemical Industries Co.), [®]SEESORB 102, 103, 501, 202, 712, 704 (suministrados por Sypro Chemical Co., Ltd.), [®]SANOL LS770 (suministrados por Sankyo Co. Ltd.) para prevenir el coloremiento del recubrimiento, en particular durante el procesamiento, y para mejorar la estabilidad del recubrimiento curado. Son particularmente interesantes las combinaciones de estabilizadores de derivados de piperidina impedidos (HALS) y compuestos fenólicos impedidos, por ejemplo una combinación de IRGANOX 1035 y TINUVIN 292, por ejemplo en una proporción de 1:1. Además, los aditivos son por ejemplo agentes humectantes y otros aditivos con un efecto sobre las propiedades reológicas del recubrimiento. También pueden añadirse aminas, por ejemplo dietilamina. Otros ejemplos de aditivos para composiciones para el recubrimiento de fibra óptica son agentes de acoplamiento de silano, por ejemplo γ -aminopropiltrimetoxisilano, γ -mercaptopropiltrimetoxisilano, γ -metacriloilpropiltrimetoxisilano, SH6062, SH6030 (suministrados por Toray-Dow Corning Silcone Co., Ltd.), KBE 903, KBE 603, KBE 403 (suministrados por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)

Para prevenir el coloremiento de los recubrimientos, las composiciones también pueden comprender aditivos fluorescentes o abrillantadores ópticos, como por ejemplo, [®]UVITEX OB, suministrados por Ciba Specialty Chemicals. Los fotoiniciadores de acuerdo con la presente solicitud en composiciones de recubrimiento para fibra óptica pueden mezclarse con uno o más fotoiniciadores conocidos diferentes. Estos son en particular óxidos de monoacilfosfina, como óxido de difenil-2,4,6-trimetilbenzoil fosfina; óxidos de bisacilfosfina, como óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina ([®]IRGACURE 819), óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina; α -hidroxicetonas, como 1-hidroxiciclohexil fenilcetona ([®]IRGACURE 184), 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanonas ([®]DAROCUR 1173), 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-metil-1-propanonas ([®]IRGACURE2959); α -aminocetonas, como 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-(4-morfolinil)-1-propanona ([®]IRGACURE 907), 2-bencil-2-(dimetilamino)-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona ([®]IRGACURE 369); benzofenonas, como benzofenona, 2,4,6-trimetilbenzofenona, 4-metilbenzofenona, 2-metilbenzofenona, 2-metoxicarbonilbenzofenona, 4,4'-bis (clorometil)benzofenona, 4-clorobenzofenona, 4-fenilbenzo-fenona, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4,4'-bis(dietil-amino)benzofenona, metil 2-benzoilbenzoato, 3,3'-dimetil-4-metoxibenzenofenona, 4-(4-metilfeniltio)benzofenona y también compuestos cetar, por ejemplo 2,2-dimetoxi-1,2-difenil-etanona ([®]IRGACURE 651); ésteres de ácido fenilglioxálico monoméricos o diméricos, como por ejemplo éster de ácido metil fenilglioxálico o 1,2-(benzoilcarboxi)etano. En particular son mezclas adecuadas con óxidos mono- o bis-acilfosfina y/o α -hidroxi cetonas. Es evidente que las formulaciones, para poder aumentar las propiedades de los fotoiniciadores pueden también comprender compuestos sensibilizadores, por ejemplo aminas. Los recubrimientos se aplican "húmedo sobre seco" o "húmedo sobre húmedo". En el primer caso tras la aplicación del recubrimiento primario se realiza un paso de curado mediante irradiación con luz UV antes de la aplicación del segundo recubrimiento. En el segundo caso ambos recubrimientos se aplican y se curan a la vez mediante irradiación con luz UV. El curado con irradiación UV en esta aplicación normalmente tiene lugar en una atmósfera de nitrógeno. En general todas las fuentes de radiación utilizadas normalmente en la técnica de fotocurado pueden utilizarse para el curado de recubrimientos de fibra óptica. Estos son, por ejemplo las fuentes de radiación listadas más adelante. Generalmente, se utilizan las lámparas de mercurio de presión media y/o lámparas D de fusión. También son adecuadas luces de destellos. Es evidente que la emisión de las lámparas corresponde con la absorción del fotoiniciador o mezcla de fotoiniciadores que se utiliza. Las composiciones de recubrimiento de fibra óptica puede también curarse mediante irradiación con un haz de electrones, en particular con haces de electrones de baja energía, como por ejemplo, los que se describen en WO 98/41484. Para poder distinguir diferentes fibras en un conjunto, las fibras pueden recubrirse con un tercer recubrimiento de color ("recubrimiento de tinta"). Las composiciones que se utilizan para este recubrimiento, además de los componentes polimerizables y el fotoiniciador, comprende un pigmento o tinte. Ejemplos de pigmentos adecuados para los recubrimientos de fibra óptica son pigmentos inorgánicos, como por ejemplo dióxido de titanio, óxido de zinc, sulfuro de zinc, sulfato de bario, silicato de aluminio, silicato de calcio, negro carbón, negro óxido de hierro, negro cromito de cobre, óxidos de hierro, verde óxido de cromo, azul hierro, verde cromo, violeta (por ejemplo violeta manganeso, fosfato de cobalto, CoLiPO₄), cromatos de plomo, molibdatos de plomo, titanato de cadmio y pigmentos perlescentes y metálicos, así como pigmentos orgánicos, como pigmentos monoazo, pigmentos di-azo, pigmentos de condensación de di-azo, pigmentos quinacridona, violeta dioxazina, pigmentos vat, pigmentos perileno, pigmentos tioindigo, pigmentos ftalocianina y tetracloroisoidolinonas. Ejemplos de pigmentos adecuado son el negro carbón para un recubrimiento negro, dióxido de titanio para un recubrimiento blanco, amarillo diarilida o pigmentos basados en diazo para recubrimientos amarillos, azul ftalocianina, y otras ftalocianinas para recubrimientos azules, rojo antraquinona, rojo naftol, pigmentos basados en monazo, pigmentos quinacridona, antraquinona y perilenos para recubrimientos rojos, verde ftalocianina y pigmentos basados en nitroso para recubrimientos verdes, pigmentos basados en monazo y diazo, pigmentos quinacridone, antraquinones y perilenos para recubrimientos naranjas, y violeta quinacridona, pigmentos de tintas básicas y pigmentos basados en carbazol dioxazina para recubrimientos violetas. El experto en la materia está bien enterado de la formulación y combinación adecuada de otros pigmentos si son necesarios más recubrimientos coloreados, como agua, marrón, gris, rosa, etc. El tamaño medio de partícula de los pigmentos normalmente es de alrededor de 1 mm o menos. El tamaño de los pigmentos comerciales puede reducirse mediante molienda, si es necesario. Los pigmentos por ejemplo, pueden añadirse en la formulación en forma de una dispersión para simplificar el mezclado con los otros ingredientes de la formulación. Los pigmentos, por ejemplo se dispersan en un líquido de baja viscosidad, por ejemplo un diluyente reactivo. Es preferible la utilización de pigmentos orgánicos. Las cantidades adecuadas para el pigmento en el recubrimiento con tintas son por ejemplo 1-20, 1-15, preferiblemente 1-10% en peso. El recubrimiento con tinta en general también comprende un lubricante para proporcionar propiedades de rotura mejoradas de la matriz de la fibra óptica recubierta una sola vez. Ejemplos de dichos lubricantes son siliconas, aceites fluorocarbonados o resinas y similares, preferiblemente se utiliza un aceite de silicona o un compuesto de silicona funcionalizado, por ejemplo diacrilato de silicona. Las composiciones de acuerdo con la presente invención

ES 2 324 983 T3

son además adecuadas como un material de matriz para un conjunto de fibra óptica recubierta. Esto es, varias de las fibras recubiertas primarias, secundarias (y en algunos casos terciaria), por ejemplo, en el tercer recubrimiento está diferenciada por diferentes colores, se ensamblan en una matriz. El recubrimiento de un conjunto preferiblemente junto con los aditivos dados anteriormente también contiene un agente de liberación para permitir un fácil acceso a las fibras individuales durante la instalación de los cables de fibra óptica. Es decir ejemplos de dichos agentes de liberación son teflón, siliconas, acrilatos de silicio, aceites de fluoro-carbono o resinas y similares. Los agentes de liberación se añaden de forma adecuada en una cantidad de 0,5-20% peso. Se proporcionan ejemplos de recubrimientos de tinta y materiales de matriz para fibra óptica recubierta en las patentes US 6.197.422, 6.130.980 y PE 614.099, incorporadas aquí por referencia.

Las composiciones y compuestos de acuerdo con la invención pueden también utilizarse en la producción de guías de ondas de luz e interruptores ópticos, en los que se utiliza la producción de una diferencia en el índice de refracción entre las regiones expuestas y no expuestas.

También es importante la utilización de composiciones fotocurables para procesamiento de imágenes y para la producción óptica de transportadores de información. Para esta solicitud, como se ha descrito antes, la capa (seca o húmeda) aplicada al soporte se irradia con luz UV o visible utilizando una fotomáscara y las áreas no expuestas de la capa se eliminan mediante el tratamiento con un solvente (= revelador). La capa fotocurable también se puede aplicar a un metal en un proceso de electrodeposición. Las áreas expuestas se entrecruzan-polimerizan y son por lo tanto insolubles y permanecen en el soporte. Cuando se colorean de forma adecuada, se forman imágenes visibles. Cuando el soporte es una capa metalizada, tras la exposición y revelado, el metal puede decaparse en las áreas no expuestas o reforzarse mediante galvanización. De esta manera es posible producir circuitos electrónicos impresos y fotoresistentes.

La fotosensibilidad de las composiciones de acuerdo con la invención normalmente se extienden desde aproximadamente 200 nm hasta aproximadamente 600 nm (campo UV). La radiación adecuada está presente, por ejemplo, en la luz solar o en la luz proveniente de fuentes de luz artificial. De acuerdo con esto, pueden utilizarse un gran número de tipo muy variado de fuentes de luz. Ambas fuentes puntuales y radiadores planiformes (alfombras de lámpara) son adecuado. Son ejemplos: las lámparas de arco de carbono, lámparas de arco de xenón, radiadores de arco de mercurio de presión media, alta presión y baja presión, dopados cuando sea apropiado, con haluros de metal (lámparas de haluro de metal), lámparas de vapor de metal excitado por microondas, lámparas de excímero, tubos de fluorescente superactínico, lámparas fluorescentes, lámparas incandescentes de argón, lámparas de destellos, lámparas de proyección fotográficas, diodos emisores de luz (LED), haces de electrones y rayos X. La distancia entre la lámpara y el sustrato de acuerdo con la invención a exponer, puede variar de acuerdo con el uso que se pretende y el tipo y fuerza de la lámpara y puede ser, por ejemplo, desde 2 cm a 150 cm. Especialmente adecuado son las fuentes de luz láser, por ejemplo láseres excímeros, como láseres Krypton-F por ejemplo para la exposición a 248 nm. También pueden utilizarse láseres en el rango visible. De acuerdo con este método es posible producir circuitos impresos en la industria electrónica, placas de impresión litográfica offset o placas de impresión en relieve y también materiales de grabación de imágenes fotográficas.

La invención por lo tanto está relacionada también con un proceso para la fotopolimerización de compuestos monoméricos, oligoméricos o poliméricos no volátiles con al menos un enlace doble etilénicamente insaturado, en el que una composición como se ha descrito anteriormente es irradiada con luz en un rango de entre 200 y 600 nm. La invención está relacionada también con la utilización de los compuestos de fórmula I como fotoiniciadores para la fotopolimerización de compuestos monoméricos, oligoméricos o poliméricos no volátiles con al menos un enlace doble etilénicamente insaturado por irradiación con luz en un rango de entre 200 a 600 nm.

La invención está relacionada también con la utilización de la composición anteriormente descrita o un proceso para la preparación de recubrimientos de superficie pigmentadas y no pigmentadas, tintas de impresión, por ejemplo tintas de impresión de pantallas, tintas de impresión offset, tintas de impresión flexográficas, recubrimientos en polvo, placas de impresión, adhesivos, compuestos dentales, guía de ondas de luz, interruptores ópticos, sistemas de pruebas de colores, compuestos para conexiones, recubrimientos de cable de fibra de vidrio, plantillas de impresión de pantallas, materiales resistentes, filtros de colores, su uso para encapsular componentes eléctricos y electrónicos, para la producción de materiales de grabado magnéticos, para la producción de artículos tridimensionales mediante estereolitografía, para reproducciones fotográficas, y su utilización como material de grabación de imágenes, especialmente para grabados holográficos, para decolorar materiales, para decolorar materiales para los materiales de grabación de imágenes, y para los materiales de grabación de imágenes utilizando microcápsulas.

La invención está relacionada también con un sustrato recubierto que está recubierto con al menos una superficie con una composición como se ha descrito antes, y con un proceso para la producción fotográfica de imágenes en relieve en el que un sustrato recubierto se expone a la imagen en toda su extensión y después las porciones no expuestas are removed con a solvente. La exposición de la imagen en toda su extensión puede efectuarse a través de una máscara o mediante un haz láser, exposición mediante un haz láser de interés especial.

Los óxidos de bisacilfosfina de acuerdo con la invención, conforme a su sustitución particular, presenta un marcado cambio batocrómico del espectro de absorción. También son adecuados por lo tanto como fotoiniciadores en un rango de longitud de onda por encima de 400 nm. Los compuestos de acuerdo con la invención son adecuados como fotoiniciadores para curar capas fuertemente pigmentadas, capas pigmentadas oscuras, capas muy anchas, recubrimientos en

ES 2 324 983 T3

5 gel y compuestos de unión. Pueden también utilizarse para materiales de unión adhesivos, por ejemplo películas, que absorben una alta proporción de luz por debajo de 400 nm, por ejemplo materiales policarbonatados. Los compuestos de acuerdo con la invención son especialmente adecuados como fotoiniciadores cuando se curan utilizando lámparas que emiten una baja proporción de luz UV. Esto es de interés por ejemplo en el curado de rellenos dentales hechos de formulaciones de resina pigmentada o de recubrimientos de reparación, por ejemplo recubrimientos de reparación de automoción, sin la instalación cara de aparatos de irradiación de rayos UV. Los iniciadores de acuerdo con la invención son también adecuados para curar con la luz del día.

10 Los siguientes Ejemplos ilustran más profundamente la invención. En el resto de la descripción y en las reivindicaciones de patente, las partes o porcentajes están relacionados con el peso a menos que se indique de otra manera. Cuando se hace referencia a radicales alquilo o alcoxi con más de tres átomos de carbono sin ninguna indicación de su forma isomérica, se trata de los respectivos n-isómeros.

15 *Preparación de fosfinas*

Ejemplo 1

20 *Preparación de 4-[bis(2-metoxi-etil)amino]-fenil-fosfina*

78,4 g (0,37 mol) de 4-[bis(2-metoxi-etil)amino]-benceno y 0,5 g (0,0037 mol) de cloruro de zinc se introducen en 203,3 g (1,48 mol) de tricloruro de fósforo y se calentaron a 80-90°C. Tras agitar durante la noche, el exceso de tricloruro de fósforo se elimina de la suspensión de reacción mediante destilación. El residuo se lleva a una pequeña cantidad de tolueno y se eliminó mediante filtración a través de un dispositivo de filtración (Hyflo) y después se concentró utilizando un evaporador rotativo. El dicloruro de fósforo se obtuvo como intermediario para el compuesto del título en la forma de un aceite naranja (³¹P-RMN: 164,9 ppm). Para la síntesis del compuesto del título, 78 g (0,263 mol) de ese intermediario se añaden lentamente gota a gota bajo argón a 0°C a una suspensión de 20,0 g (0,527 mol) de hidruro de aluminio litio en 600 ml de tetrahidrofurano. Tras agitar a temperatura ambiente durante la noche para completar la reacción, se añadieron gota a gota a 0°C 20 g de agua, seguido de 20 g de solución al 10% de hidróxido sódico y otros 60 g de agua. La suspensión blanca de reacción se filtró con succión bajo argón y el sobrenadante se concentró utilizando un evaporador rotativo. Tras la destilación bajo un vacío elevado (p.e. 123°C/0,0654 mbar) el compuesto del título se obtuvo en forma de un aceite incoloro claro (³¹P-RMN: -125,3 ppm).

35 Ejemplo 2

Ejemplo para la preparación de una mezcla de 4-N,N-dimetilamino-fenilfosfina y 4-(N-metil-N-etilamino)-fenilfosfina

40 62,3 g (0,37 mol) de trietil fosfito se añadieron lentamente gota a gota bajo argón a 160°C en un periodo de 90 minutos a una suspensión de 50,0 g (0,25 mol) de 4-bromo-N,N-dimetilanilina y 6,5 g (0,05 mol) de cloruro de níquel, emitiendo bromuro de etilo. La solución de reacción resultante se agitó durante la noche a 160°C, se recogió después en tolueno y se purificó sobre gel de sílice, el éster del ácido fosfónico se obtuvo como intermediario para el compuesto del título en forma de un aceite amarillento (³¹P-RMN: 22,32 ppm). Para la síntesis del compuesto del título, 10,0 g (0,039 mol) de ese intermediario se añaden lentamente gota a gota bajo argón a -20°C a una suspensión de 2,2 g (0,0584 mol) de hidruro de aluminio litio en 250 ml de tetrahidrofurano. Tras agitar a temperatura ambiente durante la noche se añadieron gota a gota a 0°C 2,2 g de agua, seguido de 2,2 g de solución al 10% de hidróxido sódico y otros 6,6 g de agua. La suspensión blanca de reacción se filtró con succión bajo argón y el sobrenadante se concentró utilizando un evaporador rotativo. Tras la destilación bajo un vacío elevado (p.e. 157°C/0,004 mbar), el compuesto del título se obtuvo en forma de un aceite amarillento pálido (³¹P-RMN: -122,5 ppm).

50

Ejemplos 3-6

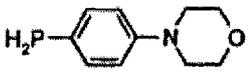
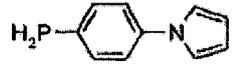
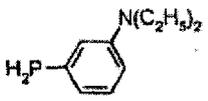
55 Los compuestos de los Ejemplos 3 a 6 se preparan de forma análoga al método descrito en el Ejemplo 2 utilizando los correspondientes materiales de partida amina y tio. Los compuestos y sus datos físicos se listan en la siguiente Tabla 1.

60

65

ES 2 324 983 T3

TABLA 1

Ejemplo	Fosfina	Datos de ^{31}P -RMN
3		fosfina: -124,6 ppm éster: 21,6 ppm
4		fosfina: -122,5 ppm éster: 20,11 ppm
5		fosfina: -122,9 ppm éster: 19,2 ppm
6		fosfina: -122,5 ppm éster: 21,81 ppm

Preparación de óxidos de bisacilfosfina

Ejemplo 7

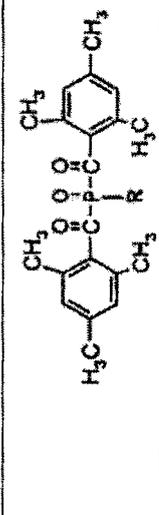
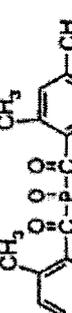
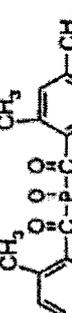
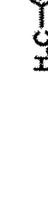
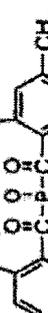
Ejemplo para la preparación de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-4-[bis(2-metoxietil)amino]-fenil-fosfina

Se añadieron 200 ml (0,332 mol; 1,6 M) de butil litio gota a gota a 0°C, bajo argón, en el transcurso de 30 minutos a una solución de 33,6 g (0,332 mol) de diisopropiloamina en 100 ml de tetrahidrofurano. La solución resultante se añadió gota a gota a -20°C en el transcurso de 2 horas a una solución de 60,6 g (0,332 mol) de cloruro de 2,4,6-trimetilbenzoilo y 36,4 g (0,151 mol) de 4-[bis(2-metoxi-etil)amino]-fenil-fosfina (preparada como se ha descrito en el Ejemplo 1) en 200 ml de tetrahidrofurano. Tras 2 horas de agitación, la solución de reacción amarilla se calentó a temperatura ambiente y el solvente se eliminó utilizando un evaporador rotativo. El residuo se recogió en 200 ml de tolueno y se lavó una vez con agua. Se añadieron 17,1 g (0,151 mol; 30 %) de peróxido de hidrógeno a la fase orgánica. Tras 2 horas de agitación, se llevó a cabo un lavado primero con agua, después con solución saturada de hidrógeno carbonato de sodio. El secado se llevó a cabo con sulfato de magnesio, seguido de filtración y concentración utilizando un evaporador rotativo. Tras la cristalización a partir de isopropanol, se obtuvieron 30,2 g (36,4% teóricos) del compuesto del título en forma de un polvo amarillo con un punto de fusión de 103-106°C (^{31}P -RMN 10,23 ppm).

^1H -RMN (ppm) 7,55-7,62 (t), 7,14-7,21 (t), 6,77 (s), 6,62-6,67 (m), 3,51-3,57 (m), 3,33 (s), 2,23 (s) y 2,15 (s) medido en CDCl_3 .

Ejemplos 8-12

Los compuestos de los Ejemplos 8 a 12 se prepararon de forma análoga al método descrito en el Ejemplo 7 utilizando los materiales de partida apropiados. Los compuestos se muestran en la siguiente Tabla 2.

Ej.	R	Materiales de partida	datos de RMN [ppm] medido en CDCl ₃ / punto de fusión [°C]
Tabla 2 			
8	mezcla de  and 	cloruro de 2,4,6-trimetilbenzoil mezcla de 4-dimetilamino-fenil- fosfina y 4-(N-metil-N- etilamino)-fenilfosfina	³¹ P-RMN 10,98 ¹ H-RMN 7,57-7,66 (m), 6,78 (s), 6,61-6,64 (m), 3,38-3,45 (q), 3,01 (s), 2,24 (s), 2,17 (s) y 1,11-1,16 (t) / p.f. 179 - 180
9	 and 	cloruro de 2,4,6-trimetilbenzoil -metilitio-fenil-fosfina	³¹ P-RMN 8,02 ¹ H-RMN 7,65-7,71 (t), 7,14-7,19 (m), 6,72 (s), 2,42 (s), 2,18 (s) y 2,08 (s) / p.f. 93 - 95
10	 and 	cloruro de 2,4,6-trimetilbenzoil 4-morfolino-fenil-fosfina	³¹ P-RMN 9,62 ¹ H-RMN 7,68-7,74 (t), 6,84-6,87 (m), 6,79 (s), 3,83-3,86 (t), 3,25-3,29 (t), 2,25 (s) y 2,16 (s)
11	 and 	cloruro de 2,4,6-trimetilbenzoil 4-pirrololo-fenilfosfina	³¹ P-RMN 7,41 ¹ H-RMN 7,89-7,95 (t), 7,43-7,46 (m), 7,15-7,16 (t), 6,89 (s), 6,38-6,39 (t), 2,26 (s) y 2,17 (s)
12		cloruro de 2,4,6-trimetilbenzoil 3-N,N-dietilamino-fenil-fosfina	³¹ P-RMN 9,89 ¹ H-RMN 8,15-8,18 (m), 6,98-7,18 (m), 6,72 (s), 3,16-3,28 (q), 2,17 (s), 2,11 (s) y 1,02-1,04 (t)

ES 2 324 983 T3

Preparación de óxidos de monoacilfosfina

Ejemplo 13

- 5 *Ejemplo para la preparación de óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-bencil-(4-dimetilamino-fenil)-fosfina y óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-bencil-[4-(N-etil-N-metil)-amino-fenil]-fosfina*

Se añadieron 33 ml (0,0053 mol) de butilitio 1,6 M lentamente gota a gota a -20°C a 4,5 g (0,0265 mol) de una mezcla de 4-dimetilamino-fenilfosfina y 4-(N-etil-N-metilamino)fenilfosfina (obtenidos como se ha descrito en el Ejemplo 2) en 100 ml de tetrahidrofurano. Sin cambiar la temperatura, se añadieron entonces 4,8 g (0,0265 mol) de cloruro de 2,4,6-trimetilbenzoilo por goteo. Tras calentar a temperatura ambiente, se añadieron 4,5 g (0,0265 mol) de bromuro de bencilo por goteo. Tras 2 horas de agitación, la suspensión de reacción naranja-marrón se concentró utilizando un evaporador rotativo. El residuo se recogió en 100 ml de tolueno, y se añadieron 3,0 g (0,0265 mol) de peróxido de hidrógeno al 30%. Tras 2 horas de agitación entre 20 y 30°C, se completó la reacción. La emulsión de reacción se vertió en agua y se lavó con una solución saturada acuosa de hidrógeno carbonato sódico, después se secó sobre sulfato magnésico y se filtró. El sobrenadante se concentró utilizando un evaporador rotativo. El residuo se purificó mediante cromatografía líquida preparativa de alta presión (HPLC) y se secó bajo un vacío elevado.

Se obtuvo el óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-bencil-(4-dimetil-amino-fenil)-fosfina en la forma de un polvo amarillo con un punto de fusión de 164-166°C y el óxido de 2,4,6-trimetilbenzoilbencil-(4-N-etil-4-N-metil-amino-fenil)-fosfina se obtuvo en forma de un polvo amarillo con un punto de fusión de 120-123°C.

25 *Óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-bencil-(4-dimetil-amino-fenil)-fosfina*

³¹P-RMN 28,11 ppm; ¹H-RMN (ppm) 7,54-7,61 (t), 7,11-7,30 (m), 6,62-6,68 (m), 3,75-3,84 (t), 3,37-3,47 (t), 2,96 (s), 2,13 (s) y 1,67 (s), medido en CDCl₃.

30 *Óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-bencil-(4-N-etil-4-N-metil-amino-fenil)-fosfina*

³¹P-RMN 28,24 ppm; ¹H-RMN (ppm) 7,31-7,58 (t), 7,10-7,30 (m), 6,61-6,69 (m), 3,76-3,85 (t), 3,28-3,46 (m), 2,89 (s), 2,12 (s) y 1,66 (s), medido en CDCl₃.

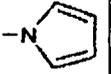
35 Ejemplos 14-16

Los compuestos de los Ejemplos 14 a 16 se obtuvieron de forma análoga al método descrito en el Ejemplo 13 utilizando los materiales de partida apropiado. Los compuestos se muestran en la siguiente Tabla 3:

TABLA 3

Ej.	R	Materiales de partida	datos de RMM [ppm] medido en CDCl ₃ / p.f. [°C]
14		4-morfolino-fenilfosfina cloruro de 2,4,6-	³¹ P-RMN 27,13 ¹ H-RMN 7,68-7,74 (t), 7,18-7,36 (m), 6,91-6,94 (m), 6,70 (s),

ES 2 324 983 T3

5		trimetilbenzoilo bromuro de bencilo	3,82-3,91 (m), 3,45-3,55 (t), 3,26-3,29 (t), 2,20 (s) y 1,75 (s) / p.f. 179 - 181 °C
10	15	 4-pirrolo-fenilfosfina cloruro de 2,4,6- trimetilbenzoilo bromuro de bencilo	³¹ P-RMN 25,64 ¹ H-RMN 7,89-7,95 (t), 7,43-7,46 (m), 7,15-7,17 (m), 6,90 (s), 6,38-6,40 (t), 2,26 (s) y 2,17 (s) / p.f. 60 - 62°C
20	25	16 SCH ₃ 4-metiltio- fenilfosfina cloruro de 2,4,6- trimetilbenzoilo bromuro de bencilo	³¹ P-RMN 26,27 ¹ H-RMN 7,69-7,75 (m), 7,18-7,37 (m), 6,69 (s), 3,84-3,89 (t), 3,47-3,56 (t), 2,49 (s), 2,19 (s) y 1,74 (s) / p.f. 139 - 142°C

35 Ejemplo 17

Se preparó una tinta de impresión blanca mezclando

11,5 partes de acrilatos de poliéster (Ebecryl 83, UCB)

40 5,7 partes de resina acrílica diluida con 40% de diacrilato de tripropilenglicol (Ebecryl 740/40TP, UCB)

20,0 partes de agente humectante (IRR 331, UCB)

45 18,5 partes de triacrilato de trimetilolpropano (UCB)

11,4 partes de diacrilato de 1,6-hexanodiol

0,5 partes de fluidificante (Modaflow 1990, Solutia Inc.)

50 2,0 partes de espesante (Aerosil 200)

0,5 partes de antiespumante (Byk P-141)

55 30,0 partes de dióxido de titanio.

Se añadieron 5 partes del fotoiniciador del Ejemplo 10 a la mezcla resultante. La mezcla se aplicó a una película de aluminio y se curó bajo 2x80W/cm de lámparas de vapor de mercurio transfiriendo la muestra bajo las lámparas a una cinta que se mueve a una velocidad constante. Se obtuvo una capa resistente a la suciedad completamente curada.

60 Ejemplo 18

65 En una composición como la que se ha descrito en e Ejemplo 17, el compuesto del Ejemplo 13 se utiliza como fotoiniciador en lugar del compuesto del Ejemplo 10. La aplicación y la exposición se efectúan asimismo como se ha descrito en el Ejemplo 17. Se obtuvo una capa resistente a la suciedad completamente curada.

ES 2 324 983 T3

Ejemplo 19

Se preparó una resina de recubrimiento secundaria de fibra óptica (resina OFC-2) mezclando los siguientes ingredientes:

- 20 partes de oligómero de acrilato de uretano (BR 5824, suministrado por Bomar)
- 20 partes de diacrilato de bisfenol A etoxilado (EBDA) (SR 601, suministrado por Sartomer)
- 32 partes de triacrilato de trimetilolpropano propoxilado (TMPTA) (SR 492, suministrado por Sartomer)
- 25 partes de tetraacrilato de ditrimetilolpropano (SR 355, suministrado por Sartomer).

Todos los componentes se mezclaron juntos con un calentamiento suave de 50°C a 80°C durante 1 hora, después continuó la mezcla a temperatura ambiente durante otra hora adicional. Se añadieron los fotoiniciadores (Tabla 4) a diferentes concentraciones de % peso en la resina OFC-2, la mezcla se calentó entonces de 50°C a 60°C durante 1 hora. En el caso del fotoiniciador del ejemplo 8, el calor se incrementó hasta 80°C y continuó el calor durante 4 horas más. Se prepararon películas de un espesor de 0,05 mm (2 mil, 50 micras) aplicando una resina OFC-2 que contiene un fotoiniciador en placas de vidrio utilizando un aplicador de películas Bird Film, después se expuso a luz UV bajo un ambiente de N₂ en un sistema de cintas de transferencia Fusion (Fusion UV modelo DRS-10/12 sistema de transferencia con capacidad de nitrógeno inerte). La lámpara es un irradiador Fusion VPS/I600 (serie F600) que está equipado con una "lámpara D" (Bombilla de mercurio dopada con Fe). La velocidad de la cinta se mantuvo a 15 metros/min (50 pies/min) durante todas las operaciones.

Las películas curadas se analizaron de acuerdo con un ensayo de fotoblanqueado. El fotoblanqueamiento se determinó a partir de la diferencia relativa en la absorción en la banda de absorción de longitud de onda larga (que ocurre a 380 - 400 nm). El % de fotoblanqueamiento se define como:

$$\% \Delta DO/DO = -100 * (DO - DO_{\text{inicial}}) / DO_{\text{inicial}}, \text{ en la que la } DO_{\text{inicial}} = DO \text{ A } 16 \text{ mJ/cm}^2 \text{ de exposición}$$

El % $\Delta DO/DO$ se encuentra que es un función que aumenta exponencialmente de la dosis de exposición. Un ajuste de mínimos cuadrados lineal de una función exponencial a los datos proporciona la dosis crítica característica (beta): % $\Delta DO/DO = \alpha * (1 - \exp(-Dosis/beta))$. La eficiencia de fotoblanqueamiento se define por la magnitud de beta (expresado en unidades de mJ/cm²). Una eficiencia de fotoblanqueamiento superior se define por un valor beta inferior.

Los resultados se recogen en la tabla 4.

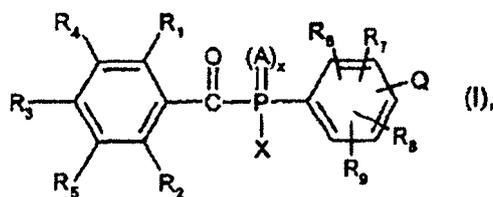
TABLA 4

Fotoiniciador del ejemplo	Beta [mJ/cm ²]
8	308,6
16	236,5
A	538,0
B	315,2
El fotoiniciador A es óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenil fosfina	
El fotoiniciador B es óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil fosfina	

Los resultados demuestran claramente que los compuestos de acuerdo con la presente invención presentan excelentes propiedades de fotoblanqueamiento.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula I



15 en el que

A es S o O;

x es 0 o 1;

20 Q es SR_{10} o $N(R_{11})(R_{12})$;

R_1 y R_2 son el uno independientemente del otro alquilo C_1-C_{24} , OR_{10} , CF_3 o halógeno;

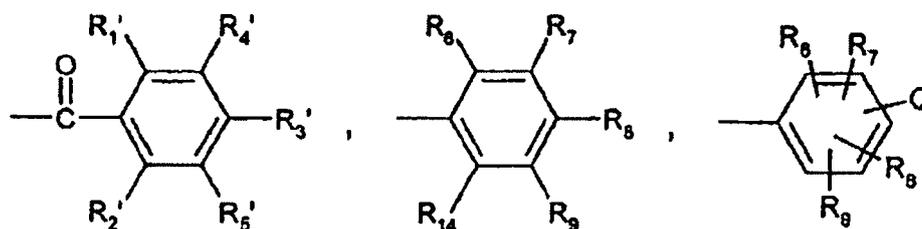
25 R_3 , R_4 y R_5 son el uno independientemente del otro hidrógeno, alquilo C_1-C_{24} , OR_{10} o halógeno; o dos de los radicales R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y/o R_5 juntos forman un alqueno C_1-C_{20} que está ininterrumpido o interrumpido por O, S o NR_{13} ;

30 R_6 , R_7 , R_8 y R_9 son el uno independientemente del otro hidrógeno, alquilo C_1-C_{24} ; alquilo C_2-C_{24} que está interrumpido una o más veces por átomos de O no consecutivos y que no está sustituido o está sustituido por OH y/o SH; o R_6 , R_7 , R_8 y R_9 son OR_{10} ; halógeno; o fenilo que no está sustituido o está sustituido una o más veces por alquilo C_1-C_4 ;

35 R_{10} , R_{11} y R_{12} son el uno independientemente del otro hidrógeno, alquilo C_1-C_{24} , alqueno C_2-C_{24} , cicloalquilo C_3-C_8 , fenilo, bencilo, o alquilo C_2-C_{20} que está interrumpido una o más veces por átomos de O no consecutivos y que no está sustituido o está sustituido por OH y/o SH; o R_{11} y R_{12} junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 5 o 6 miembros, que también pueden contener átomos de O o S o un grupo NR_{13} ;

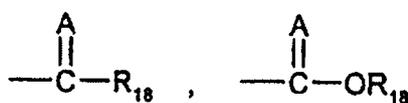
40 R_{13} es hidrógeno, fenilo, alcoxi C_1-C_{12} , alquilo C_1-C_{12} , o alquilo C_2-C_{12} que está interrumpido una o más veces por O o S y que no está sustituido o está sustituido por OH y/o SH;

X es



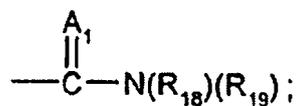
55 o OR_{10} o

60 X es alquilo C_1-C_{24} que no está sustituido o está sustituido una o más veces por OR_{15} , SR_{15} , $N(R_{16})(R_{17})$, fenilo, halógeno, CN, $-N=C=A$,



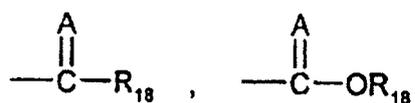
y/o por

5



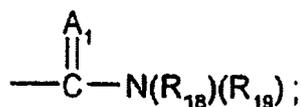
o X es alquilo C₂-C₂₄ que está interrumpido una o más veces por O, S o NR₁₃ y que no está sustituido o está sustituido por OR₁₅, SR₁₅, N(R₁₆)(R₁₇), fenilo, halógeno,

15



y/o por

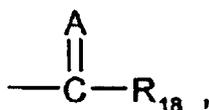
20



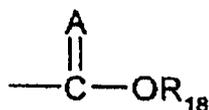
25

o X es alcoxi C₁-C₂₄ que no está interrumpido o está interrumpido una o más veces por O, S o NR₁₃ y que no está sustituido o está sustituido una o más veces por OR₁₅, SR₁₅, N(R₁₆)(R₁₇), fenilo, CN, -N=C=A,

30



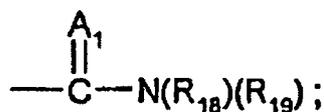
35



40

y/o por

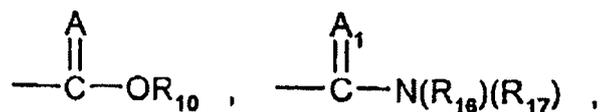
45



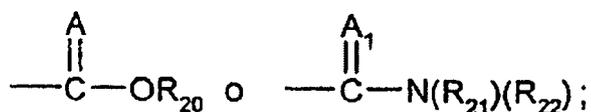
50

o X es

55



60

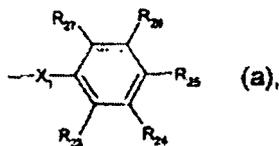


65

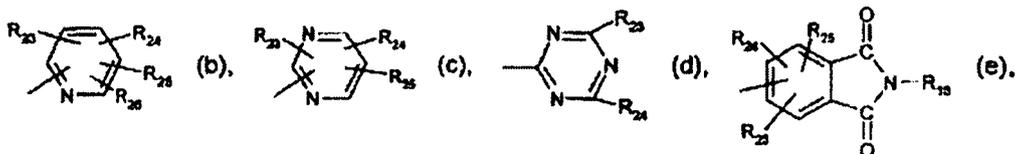
o X es cicloalquilo C₃-C₂₄ que no está sustituido o está sustituido por alquilo C₁-C₂₀, OR₁₀, CF₃ o por halógeno; o alqueno C₂-C₂₄ que no está sustituido o está sustituido por arilo C₆-C₁₄, CN, (CO)OR₁₅ o por (CO)N(R₁₈)(R₁₉);

o X es cicloalqueno C₃-C₂₄ o es uno de los radicales

5

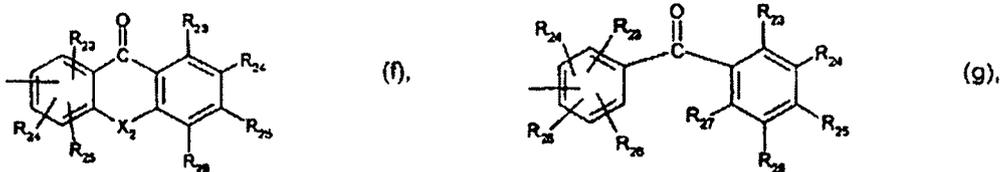


10



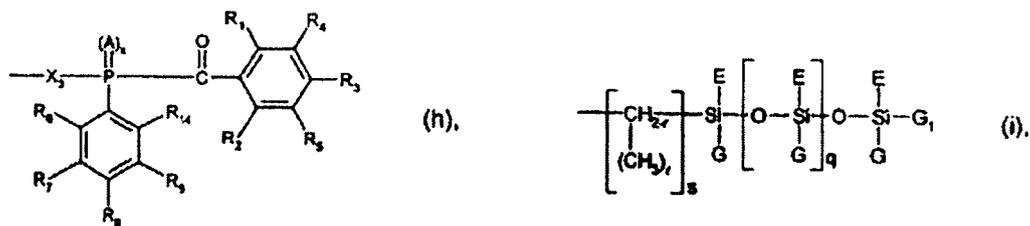
15

20



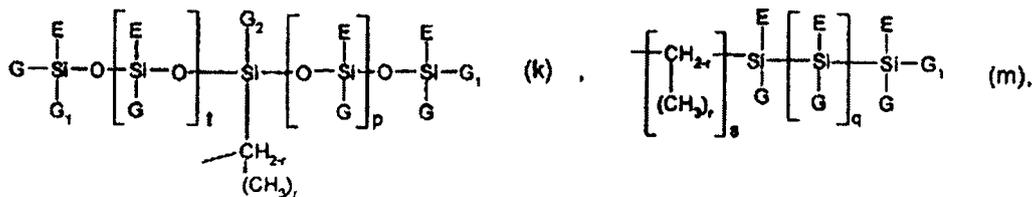
25

30



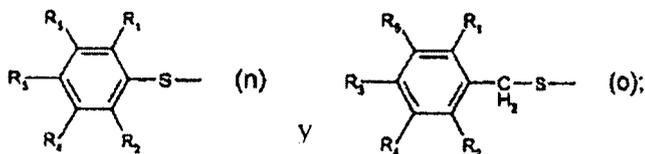
35

40



45

50



55

o X es tioalquilo C₁-C₂₄ en el que el radical alquilo no está interrumpido o está interrumpido una o más veces por O o S no consecutivos y que no está sustituido o está sustituido por OR₁₅, SR₁₅ y/o halógeno;

60

A₁ es O, S o NR₂₁;

R₁₄ tiene uno de los significados proporcionados para R₆, R₇, R₈ y R₉;

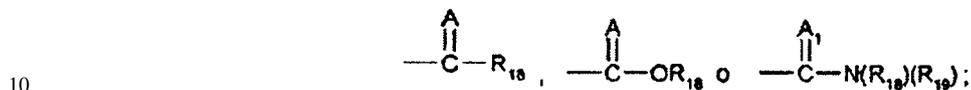
65

R₁' y R₂' cada uno de ellos de forma independiente del otro tienen uno de los significados proporcionados para R₁ y R₂;

ES 2 324 983 T3

R₃', R₄ y R₅' cada uno de ellos de forma independiente del resto tienen uno de los significados proporcionados para R₃, R₄ y R₅;

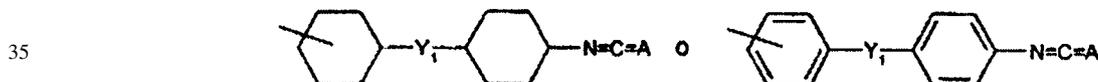
5 R₁₅, R₁₆ y R₁₇ cada uno de ellos de forma independiente del resto tienen uno de los significados proporcionados para R₁₀ o es un radical



15 R₁₈ y R₁₉ son el uno independientemente del otro hidrógeno, alquilo C₁-C₂₄, alqueno C₂-C₁₂, cicloalquilo C₃-C₈, fenilo, bencilo; o alquilo C₂-C₂₀ que está interrumpido una o más veces por O o S y que no está sustituido o está sustituido por OH;

20 R₂₀ es alquilo C₁-C₂₀ que está sustituido una o más veces por OR₁₅ o halógeno; o es alquilo C₂-C₂₀ que está interrumpido una o más veces por átomos de O no consecutivos y que no está sustituido o está sustituido una o más veces por OR₁₅ o halógeno; o R₂₀ es alqueno C₂-C₂₀ o alquino C₂-C₁₂; o R₂₀ es cicloalqueno C₃-C₁₂ que está sustituido una o más veces por halógeno, NO₂, alquilo C₁-C₆, OR₁₀ o por C(O)OR₁₈; o es arilalquilo C₇-C₁₆ o arilcicloalquilo C₈-C₁₆;

25 R₂₁ y R₂₂ son el uno independientemente del otro hidrógeno; alquilo C₁-C₂₀ que está sustituido una o más veces por OR₁₅, halógeno, estirilo, metilestirilo o por -N=C=A; o alquilo C₂-C₂₀ que está interrumpido una o más veces por átomos de O no consecutivos y que no está sustituido o está sustituido una o más veces por OR₁₅, halógeno, estirilo o por metilestirilo; o R₂₁ y R₂₂ son el uno independientemente del otro alqueno C₂-C₁₂; cicloalquilo C₅-C₁₂ que está sustituido por -N=C=A o -CH₂-N=C=A y que puede estar adicionalmente sustituido por uno o más sustituyentes alquilo C₁-C₄; o R₂₁ y R₂₂ son el uno independientemente del otro arilo C₆-C₁₄ que no está sustituido o está sustituido una o más veces por halógeno, NO₂, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₄, OR₁₀, -N=C=A, -CH₂-N=C=A o por C(O)OR₁₈; o R₂₁ y R₂₂ son arilalquilo C₇-C₁₆; o R₂₁ y R₂₂ juntos forman un arilcicloalquilo C₈-C₁₆; o R₂₁ y R₂₂ son el uno independientemente del otro



40 Y₁ es O, S, SO, SO₂, CH₂, C(CH₃)₂, CHCH₃, C(CF₃)₂, (CO) o un enlace directo;

R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆ y R₂₇ tienen uno de los significados proporcionados para R₆ o son NO₂, CN, SO₂R₂₈, OSO₂R₂₄, CF₃, CCl₃ o halógeno;

45 R₂₈ es alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₁-C₁₂ sustituido por halógeno, fenilo, o fenilo sustituido por OR₁₅ y/o SR₁₅;

X₁ es CH₂, CHCH₃ o C(CH₃)₂;

X₂ es S, O, CH₂, C=O, NR₁₃ o un enlace directo;

50 X₃ es alqueno C₁-C₂₄; alqueno C₂-C₂₄ interrumpido una o más veces por O, S o NR₁₃; alqueno C₂-C₂₄; alqueno C₂-C₂₄ interrumpido una o más veces por O, S o NR₁₃; cicloalqueno C₃-C₂₄; cicloalqueno C₃-C₂₄ interrumpido una o más veces por O, S o NR₁₃; cicloalqueno C₃-C₂₄; o cicloalqueno C₃-C₂₄ interrumpido una o más veces por O, S o NR₁₃; los radicales alqueno C₁-C₂₄, alqueno C₂-C₂₄, alqueno C₂-C₂₄, cicloalqueno C₃-C₂₄ y cicloalqueno C₃-C₂₄ que no están sustituido o están sustituido por OR₁₀, SR₁₀, N(R₁₁)(R₁₂) y/o por halógeno; o X₃ es uno de los radicales fenileno,



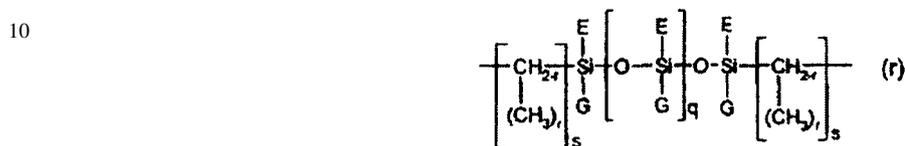
y



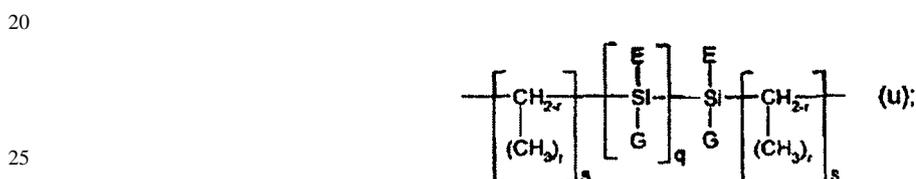
ES 2 324 983 T3

aquellos radicales que no están sustituidos o están sustituidos en el anillo aromático por alquilo C₁-C₂₀; alquilo C₂-C₂₀ que está interrumpido una o más veces por átomos de O no consecutivos y que no está sustituido o está sustituido por OH y/o SH; OR₁₀, SR₁₀, N(R₁₁)(R₁₂), fenilo, halógeno, NO₂, CN, (CO)-OR₁₈, (CO)-R₁₈, (CO)-N(R₁₈)(R₁₈), SO₂R₂₈, OSO₂R₂₈, CF₃ y/o por CCl₃;

5 o X₃ es un grupo



15 o



25 X₄ es S, O, CH₂, CHCH₃, C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, CO, SO o SO₂;

30 X₅ y X₆ son el uno independientemente del otro CH₂, CHCH₃ o C(CH₃)₂;

r es 0, 1 o 2;

35 s es un número de 1 a 12;

q es un número de 0 a 50;

40 t y p son cada uno de ellos un número de 0 a 20; y

E, G, G₁ y G₂ son el uno independientemente del otro alquilo C₁-C₁₂ que no está sustituido o está sustituido por halógeno, o fenilo que no está sustituido o está sustituido por uno o más sustituyentes alquilo C₁-C₄.

45 2. Un compuesto de fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

A es O;

x es 1;

50 Q es SR₁₀ o N(R₁₁)(R₁₂);

R₁ y R₂ son el uno independientemente del otro alquilo C₁-C₁₂, OR₁₀, CF₃ o halógeno;

55 R₃, R₄ y R₅ son el uno independientemente del otro hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, OR₁₀ o halógeno;

R₆, R₇, R₈ y R₉ son el uno independientemente del otro hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, OR₁₀, halógeno o fenilo que no está sustituido o está sustituido una o más veces por alquilo C₁-C₄;

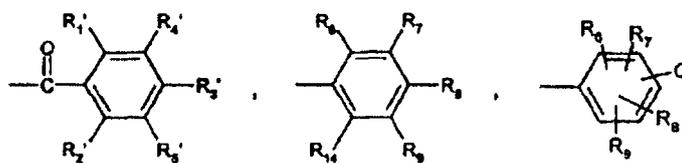
60 R₁₀, R₁₁ y R₁₂ son el uno independientemente del otro hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₃-C₈, alqueno C₂-C₁₂, fenilo, bencilo o alquilo C₂-C₂₀ que está interrumpido una o más veces por átomos de O no consecutivos y que no está sustituido o está sustituido por OH y/o SH; o R₁₁ y R₁₂ junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 5 o 6 miembros, que también puede contener átomos de O o un grupo NR₁₃;

65 R₁₃ es hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂;

ES 2 324 983 T3

X es

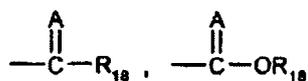
5



10

o OR₁₀ o X es alquilo C₁-C₂₄ que no está sustituido o está sustituido una o más veces por OR₁₅, SR₁₅, N(R₁₆)(R₁₇), fenilo, halógeno, CN,

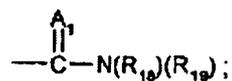
15



20

y/o por

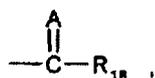
25



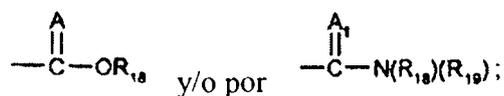
30

o X es alquilo C₂-C₂₄ que está interrumpido una o más veces por O, S o NR₁₃ y que no está sustituido o está sustituido por OR₁₅, SR₁₅, N(R₁₆)(R₁₇), fenilo, halógeno,

35



40



45

o X es alcoxi C₁-C₂₄ que no está interrumpido o está interrumpido una o más veces por O, S o NR₁₃ y que no está sustituido o está sustituido una o más veces por OR₁₅, SR₁₅, N(R₁₆)(R₁₇), fenilo, CN,

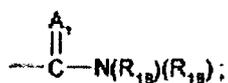
50



55

y/o por

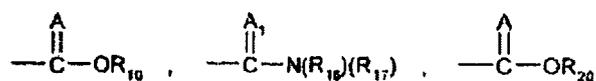
60



65

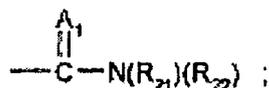
o X es

5



10 o

15



20

o X es alqueno C₂-C₂₄ que no está sustituido o está sustituido por arilo C₆-C₁₄, CN, (CO)OR₁₅ o por (CO)N(R₁₈)(R₁₉);

R₁' y R₂' cada uno de ellos de forma independiente del otro tiene uno de los significados proporcionados para R₁ y R₂; y

25

R₃', R₄' y R₅' cada uno de ellos de forma independiente del resto tiene uno de los significados proporcionados para R₃, R₄ y R₅;

R₁₄ tiene uno de los significados proporcionados para R₆, R₇, R₈ y R₉;

30

R₁₅, R₁₆ y R₁₇ cada uno de ellos de forma independiente del resto tiene uno de los significados proporcionados para R₁₀;

35

R₁₈ y R₁₉ son el uno independientemente del otro hidrógeno, alquilo C₁-C₂₄, alqueno C₂-C₁₂, cicloalquilo C₃-C₈, fenilo, bencilo; o alquilo C₂-C₂₀ que está interrumpido una o más veces por O o S;

R₂₀ es alquilo C₁-C₂₀ que está sustituido una o más veces por OR₁₅ o halógeno; o alquilo C₂-C₂₀ que está interrumpido una o más veces por átomos de O no consecutivos y que no está sustituido o está sustituido una o más veces por OR₁₅ o halógeno; o R₂₀ es alqueno C₂-C₂₀; y

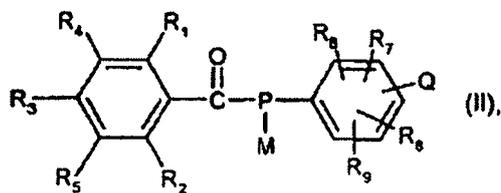
40

R₂₁ y R₂₂ son el uno independientemente del otro hidrógeno; alquilo C₁-C₂₀ que está sustituido una o más veces por OR₁₅, halógeno, estirilo, metilestirilo o por -N=C=A; o alquilo C₂-C₂₀ que está interrumpido una o más veces por átomos de O no consecutivos y que no está sustituido o está sustituido una o más veces por OR₁₅, halógeno, estirilo o por metilestirilo.

45

3. Un compuesto de fórmula II en el que

50



55

Q es SR₁₀ o N(R₁₁)(R₁₂);

60

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ y Q son como se han definido en la reivindicación 1; y M es hidrógeno, Li, Na o K.

4. Un compuesto de fórmula I o II, en el que

A es O;

65

x es 0 o 1;

Q es SR₁₀ o N(R₁₁)(R₁₂);

ES 2 324 983 T3

R₁ y R₂ son el uno independientemente del otro alquilo C₁-C₄;

R₃, R₄ y R₅ son el uno independientemente del otro hidrógeno o alquilo C₁-C₄;

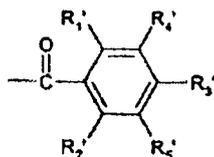
5 R₆, R₇, R₈ y R₉ are hidrógeno;

R₁₀, R₁₁ y R₁₂ son el uno independientemente del otro alquilo C₁-C₄, alqueno C₂-C₄, o alquilo C₂-C₄ que está interrumpido por átomos de O no consecutivos; o R₁₁ y R₁₂ junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 5 o 6 miembros, que puede también contener átomos de O; en un compuesto de fórmula I

10

X es

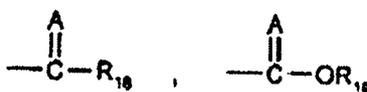
15



20

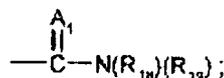
o OR₁₀ o X es alquilo C₁-C₁₂ que no está sustituido o está sustituido una o más veces por OR₁₅, fenilo,

25



y/o por

30



35

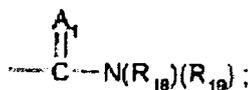
o X es alquilo C₂-C₁₂ que está interrumpido una o más veces por O y que no está sustituido o está sustituido por OR₁₅, fenilo,

40



y/o por

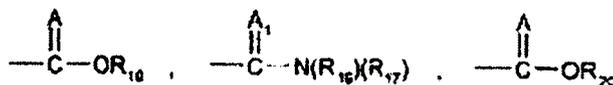
45



50

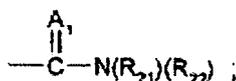
o X es

55



o

60



o X es alqueno C₂-C₁₂ que no está sustituido o está sustituido por arilo C₆-C₁₀, CN o por (CO)OR₁₅;

65

R₁' y R₂' cada uno de ellos de forma independiente del otro tiene uno de los significados proporcionados para R₁ y R₂; y

ES 2 324 983 T3

R_3' , R_4' y R_5' cada uno de ellos de forma independiente del resto tiene uno de los significados proporcionados para R_3 , R_4 y R_5 ;

5 R_{15} , R_{16} y R_{17} cada uno de ellos de forma independiente del resto tiene uno de los significados proporcionados para R_{10} ;

R_{18} y R_{19} son el uno independientemente del otro hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 , fenilo, bencilo; o alquilo C_2 - C_6 que está interrumpido una o más veces por O;

10 R_{20} es alquilo C_1 - C_6 que está sustituido una o más veces por OR_{15} ; o alquilo C_2 - C_6 que está interrumpido una o más veces por átomos de O no consecutivos y que no está sustituido o está sustituido una o más veces por OR_{15} ; o R_{20} es alqueno C_2 - C_4 ; y

15 R_{21} y R_{22} son el uno independientemente del otro hidrógeno o alquilo C_1 - C_{20} ; y en los compuestos de fórmula II M es Li.

5. Un compuesto de fórmula I o II, en el que

A es O;

20 x es 0 o 1;

Q es SR_{10} o $N(R_{11})(R_{12})$;

25 R_1 y R_2 son el uno independientemente del otro alquilo C_1 - C_4 ;

R_3 , R_4 y R_5 son el uno independientemente del otro hidrógeno o alquilo C_1 - C_4 ;

R_6 , R_7 , R_8 y R_9 son hidrógeno;

30 R_{10} , R_{11} y R_{12} son el uno independientemente del otro alquilo C_1 - C_4 , o alquilo C_2 - C_4 que está interrumpido por átomos de O no consecutivos; o R_{11} y R_{12} junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo de 5 o 6 miembros, que puede también contener átomos de O; en un compuesto de fórmula I

35 X es



45 o alquilo C_1 - C_4 que está sustituido por fenilo;

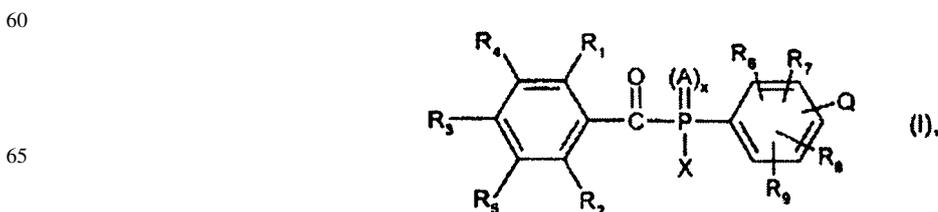
R_1' y R_2' cada uno de ellos de forma independiente del otro tiene uno de los significados proporcionados para R_1 y R_2 ;

50 R_3' , R_4' y R_5' cada uno de ellos de forma independiente del resto tiene uno de los significados proporcionados para R_3 , R_4 y R_5 ; y en un compuesto de fórmula II

M es Li.

55 6. El uso de un compuesto de fórmula II como material de partida en la preparación de mono- o bis-acilfosfinas, óxidos de mono- o bis-acilfosfina o sulfuros de mono- o bis-acilfosfina de fórmula I.

7. Un proceso para la preparación de un compuesto de fórmula I



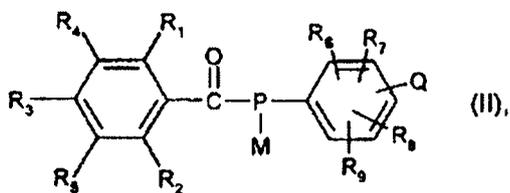
en el que

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, Q, A y x son como se han definido en la reivindicación 1 y X es como se ha definido en la reivindicación 1 con la excepción de OR₁₀,

5

mediante reacción de un compuesto de fórmula II

10



15

en el que

20

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ y Q son como se han definido para la fórmula I y M es Na, Li o K, con un haluro de fórmula (XI)

X-Hal (XI),

25

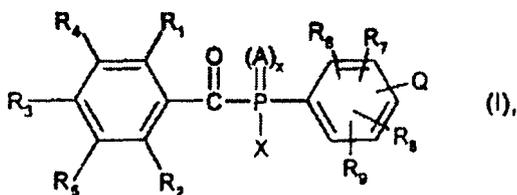
en el que

X es como se ha definido en la reivindicación 1 y Hal es un átomo de halógeno, especialmente Cl o Br, y cuando debe prepararse un compuesto de fórmula I en el que x es 1, la posterior oxidación o tionación de la fosfina resultante forma los correspondientes óxido o sulfuro, respectivamente.

30

8. Un proceso para la preparación de un compuesto de fórmula I

35



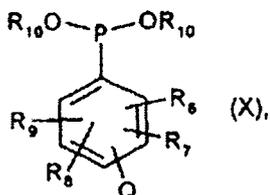
40

en el que

45

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, Q, A y x son como se han definido en la reivindicación 1, X es OR₁₀, y R₁₀ es como se ha definido en la reivindicación 1, mediante la reacción de un compuesto de fórmula X

50

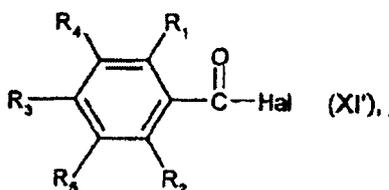


55

en el que

R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ y Q son como se han definido para la fórmula I, con un haluro de fórmula (XI')

60



65

ES 2 324 983 T3

en el que R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ son como se han definido en la reivindicación 1 y Hal es en especial un átomo de halógeno, especialmente Cl o Br, y cuando debe prepararse un compuesto de fórmula I en el que x es 1, la posterior oxidación o tionación de la fosfina resultante forma los correspondientes óxido o sulfuro, respectivamente.

5 9. Una composición fotocurable que comprende

(a) al menos un compuesto fotopolimerizable etilénicamente insaturado y

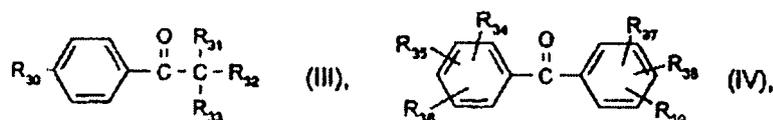
(b) al menos un compuesto de fórmula I como fotoiniciador.

10

10. Una composición fotocurable de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende además de los componentes (a) y (b) fotoiniciadores adicionales (c) y/o aditivos adicionales (d).

15

11. Una composición fotocurable de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende como fotoiniciador adicional (c) al menos un compuesto de fórmula III, IV, V, VI



20

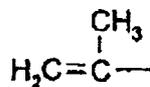
25



30

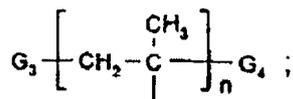
en los que R₃₀ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alcoxi C₁-C₁₈, -OCH₂CH₂-OR₄₇, morfolino, SCH₃, un grupo

35



o un grupo

40



45

n tiene un valor de entre 2 y 10;

50

G₃ y G₄ son el uno independientemente del otro grupos terminales de la unidad polimérica, especialmente hidrógeno o CH₃;

R₃₁ es hidroxilo, alcoxi C₁-C₁₆, morfolino, dimetilamino o -O(CH₂CH₂O)_m-alquilo C₁-C₁₆;

55

R₃₂ y R₃₃ son el uno independientemente del otro hidrógeno, alquilo C₁-C₁₆, fenilo, bencilo, alcoxi C₁-C₁₆ o -O(CH₂CH₂O)_m-alquilo C₁-C₁₆, o R₃₂ y R₃₃ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo ciclohexilo;

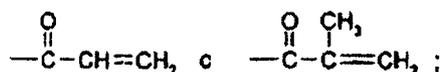
m es un número de 1 a 20;

60

en el que R₃₁, R₃₂ y R₃₃ no son todos simultáneamente alcoxi C₁-C₁₆ o -O(CH₂CH₂O)_m-alquilo C₁-C₁₆;

R₄₇ es hidrógeno,

65



ES 2 324 983 T3

R₃₄, R₃₆, R₃₇ y R₃₈ son el uno independientemente del otro hidrógeno o metilo;

R₃₅ y R₃₉ son hidrógeno, metilo o tiofenilo, con el anillo fenilo del radical tiofenilo no sustituido o sustituido en las posiciones 4, 2, 2,4 o 2,4,6 por alquilo C₁-C₄;

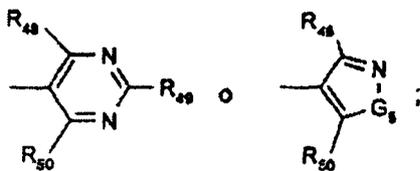
R₄₀ y R₄₁ son el uno independientemente del otro alquilo C₁-C₂₀, ciclohexilo, ciclopentilo, fenilo, naftilo o bifenililo, siendo estos radicales no sustituidos o sustituidos por halógeno, alquilo C₁-C₁₂ y/o alcoxi C₁-C₁₂, o R₄₀ y R₄₁ son anillos heterocíclicos de 5 o 6 miembros que contienen S o N o -(CO)R₄₂;

R₄₂ es ciclohexilo, ciclopentilo, fenilo, naftilo o bifenililo, siendo estos radicales no sustituidos o sustituidos por halógeno, alquilo C₁-C₄ y/o alcoxi C₁-C₄, o R₄₂ es un anillo heterocíclicos de 5 o 6 miembros que contienen S o N;

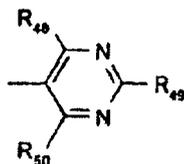
R₄₃ y R₄₄ son el uno independientemente del otro ciclopentadienilo que no está sustituido o mono-, di- o tri-sustituido por alquilo C₁-C₁₈, alcoxi C₁-C₁₈, ciclopentilo, ciclohexilo o halógeno;

R₄₅ y R₄₆ son el uno independientemente del otro fenilo que está sustituido por átomos de flúor o CF₃ en al menos una de las dos posiciones orto al enlace de titanio-carbono y puede contener, como sustituyentes adicionales en el anillo aromático, polioxaalquilo o pirrolinilo que no está sustituido o está sustituido por uno o dos sustituyentes alquilo C₁-C₁₂, di(alquilo C₁-C₁₂)aminometilo, morfolinometilo, alquenilo C₂-C₄, metoximetilo, etoximetilo, trimetilsililo, formilo, metoxi o fenilo,

o R₄₅ y R₄₆ son



R₄₈, R₄₉ y R₅₀ son el uno independientemente del otro hidrógeno, halógeno, alquenilo C₂-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, alcoxi C₂-C₁₂ interrumpido por entre uno y cuatro átomos de O, ciclohexiloxi, ciclopentiloxi, fenoxi, benciloxi, o fenilo o bifenililo cada uno de ellos no sustituido o sustituido por alcoxi C₁-C₄, halógeno, tiofenilo o por tionalquilo C₁-C₄, en el que R₄₈ y R₅₀ no son simultáneamente hidrógeno y en el radical



al menos un radical R₄₈ o R₅₀ es alcoxi C₁-C₁₂, alcoxi C₂-C₁₂ interrumpido por entre uno y cuatro átomos de O, ciclohexiloxi, ciclopentiloxi, fenoxi o benciloxi;

G₅ es O, S o NR₅₁; y

R₅₁ es alquilo C₁-C₈, fenilo o ciclohexilo.

12. El uso de un compuesto de fórmula I de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 como fotoiniciador para la fotopolimerización de compuestos monoméricos, oligoméricos o poliméricos no volátiles con al menos un enlace doble etilénicamente insaturado mediante irradiación con luz en un rango de longitud de onda de entre 200 y 600 nm.

13. Un proceso para la fotopolimerización de compuestos monoméricos, oligoméricos o poliméricos no volátiles con al menos un enlace doble etilénicamente insaturado, en el que una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 es irradiada con luz en un rango de entre 200 y 600 nm.

14. El uso de una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 en la preparación de recubrimientos de superficie pigmentadas y no pigmentadas, tintas de impresión, tintas de impresión de pantallas, tintas de impresión offset, tintas de impresión flexográficas, recubrimientos en polvo, placas de impresión, adhesivos, compuestos dentales, guía de ondas de luz, interruptores ópticos, sistemas de pruebas de colores, compuestos para conexiones, recubrimientos de cable de fibra de vidrio, plantillas de impresión de pantallas, materiales resistentes, filtros de colores, recubrimientos en gel (capas finas), para encapsular componentes eléctricos y electrónicos, para la producción de materiales de grabado magnéticos, de artículos tridimensionales mediante estereolitografía, para

ES 2 324 983 T3

reproducciones fotográficas, como material de grabación de imágenes, especialmente para grabados holográficos, para la producción de materiales decolorantes, especialmente materiales decolorantes para materiales de grabación de imágenes, o para los materiales de grabación de imágenes utilizando microcápsulas.

5 15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 13 para la producción de recubrimientos de superficie pigmentadas y no pigmentadas, tintas de impresión, tintas de impresión de pantallas, tintas de impresión offset, tintas de impresión flexográficas, recubrimientos en polvo, placas de impresión, adhesivos, compuestos dentales, guía de ondas de luz, interruptores ópticos, sistemas de pruebas de colores, compuestos para conexiones, recubrimientos de cable de fibra
10 de vidrio, plantillas de impresión de pantallas, materiales resistentes, filtros de colores, recubrimientos en gel (capas finas), para encapsular componentes eléctricos y electrónicos, para la producción de materiales de grabado magnéticos, de artículos tridimensionales mediante estereolitografía, para reproducciones fotográficas, material de grabación de imágenes, especialmente para grabados holográficos, para la producción de materiales decolorantes, especialmente
15 materiales decolorantes para materiales de grabación de imágenes, o para los materiales de grabación de imágenes utilizando microcápsulas.

16. Un sustrato recubierto en al menos una superficie con una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11.

17. Un proceso para la producción fotográfica de imágenes en relieve, en el que un sustrato recubierto de acuerdo
20 con la reivindicación 16 se expone la imagen en toda su extensión y después las porciones no expuestas se eliminan con un solvente.

25

30

35

40

45

50

55

60

65