



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 314 063**

(51) Int. Cl.:

**C07C 49/83** (2006.01)

**C07C 45/81** (2006.01)

**G03F 7/031** (2006.01)

**C08F 2/50** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **02735213 .7**

(96) Fecha de presentación : **03.04.2002**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1389177**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **18.02.2004**

(54) Título: **Mezclas sólidas de derivados alfa-hidroxicarbonil de oligómeros alfa-metilestireno y su uso.**

(30) Prioridad: **24.04.2001 IT VA01A0001**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2009**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2009**

(73) Titular/es: **Lamberti S.p.A.**  
**Via Piave, 18**  
**21041 Albizzate, IT**

(72) Inventor/es: **Visconti, Marco;**  
**Norcini, Gabriele y**  
**Li Bassi, Giuseppe**

(74) Agente: **Martín Santos, Victoria Sofía**

ES 2 314 063 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

Mezclas sólidas de derivados alfa-hidroxicarbonil de oligómeros alfa-metilestireno y su uso.

La presente invención se refiere a mezclas sólidas de derivados alfa-hidroxicarbonil de oligómeros alfa-metilestireno y su uso como fotoiniciadores en la polimerización vía radicales de sistemas acrílicos iniciada fotoquímicamente.

En concreto la invención se refiere a la preparación de mezclas sólidas, que pueden ser fácilmente manejadas y que contienen principalmente uno de los isómeros dímeros.

Según un aspecto fundamental de la invención inesperadamente se descubrió que las mezclas sólidas mostraban una reactividad superior a la esperada de la pureza de los isómeros dímeros.

El uso de fotoiniciadores oligoméricos en la fotopolimerización tiene varias ventajas en comparación con el uso de fotoiniciadores monoméricos, como una menor capacidad de migración del fotoiniciador de la formulación y una reducida cantidad de compuestos volátiles derivados de su fotodescomposición.

Esas características son importantes para el uso industrial porque reducen el riesgo de contaminación del producto terminado por compuestos no deseados.

Entre los fotoiniciadores oligoméricos son conocidos los derivados alfa-hidroxicarbonil de dímeros y trímeros de alfa-metilestireno.

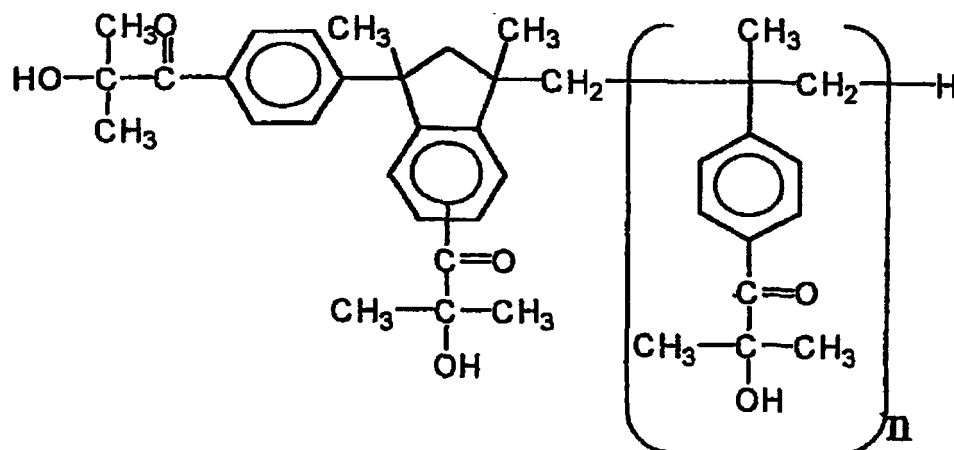
Estos fotoiniciadores están descritos, por ejemplo, en el documento US 4.987.159.

Están constituidos principalmente por una mezcla de isómeros dímeros y trímeros.

A temperatura ambiente la mezcla es un producto altamente viscoso que como tal no puede ser fácilmente utilizado en aplicaciones industriales.

En el presente texto con la expresión “derivados alfa-hidroxicarbonil de oligómeros alfa-metilestireno” nos referimos a los compuestos de la Fórmula I, donde  $n$  es un número igual o mayor que 0.

## Formula I



Los derivados alfa-hidroxicarbonil de oligómeros de alfa-metilestireno son productos con un punto de escurreamiento de 40°C a 50°C. En el presente texto, este producto está indicado como “mezcla de alta viscosidad”.

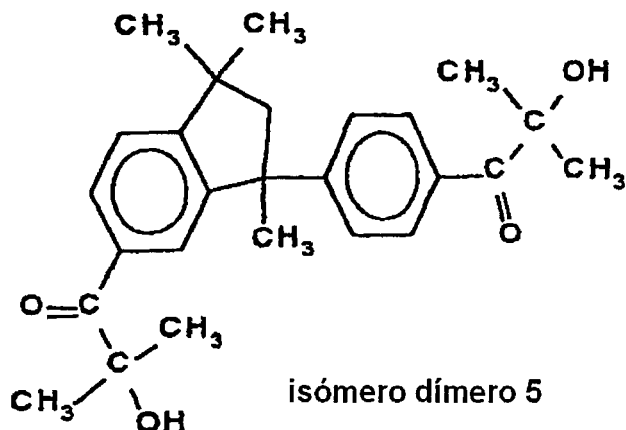
Otro aspecto de la invención es un proceso para la precipitación de una mezcla sólida a partir de dicha mezcla de alta viscosidad.

Según otro aspecto de la invención la mezcla sólida obtenida por precipitación a partir de la mezcla de alta viscosidad consiste principalmente en isómeros dímeros en una relación modificada.

En concreto la concentración de los isómeros dímeros 5 y 6 aumenta de un 60%-85% (p/p) en la mezcla de alta viscosidad hasta aproximadamente un 90%-98% (p/p) en la mezcla sólida y la relación de los isómeros dímeros 5 y 6 aumenta de un 1,5-2,3 a un 2,5-7,0.

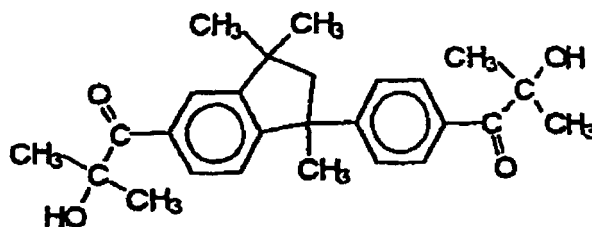
La expresión “isómero dímero 5” se refiere al producto de la Fórmula II.

## Formula II



La expresión “isómero dímero 6” se refiere al producto de la Fórmula III.

## Formula III



En la patente US 4.987.159, el Solicitante describe una precipitación de la mezcla de derivados alfa-hidroxycarbonil de dímeros y trímeros de alfa-metilestireno, sin indicar una modificación de la relación entre los isómeros dímeros 5 y 6 en la mezcla obtenida.

Según un aspecto fundamental de la presente invención, se describen las mezclas sólidas de derivados alfa-hidroxycarbonil de oligómeros alfa-metilestireno que contienen por lo menos un 90% de los isómeros dímeros 5 y 6, siendo la relación del isómero dímero 5 y del isómero dímero 6 de entre 2,5 y 7.

Otro aspecto de la presente invención es un proceso de preparación de las mezclas sólidas que muestran una reactividad superior a la debida al incremento de la pureza.

Este comportamiento sugiere que la reactividad de los isómeros dímeros es regioespecífica.

Las mezclas sólidas de derivados alfa-hidroxycarbonil de oligómeros alfa-metilestireno de la presente invención se obtienen por precipitación a partir de una mezcla de alta viscosidad que contiene por lo menos un 60% de los isómeros dímeros de los derivados anteriormente mencionados.

Esta mezcla de alta viscosidad puede prepararse tal como se describe por ejemplo en el documento US 4.987.159.

El proceso de preparación de las mezclas sólidas de derivados alfa-hidroxycarbonil de oligómeros alfa-metilestireno de la presente invención consiste en disolver la mezcla de alta viscosidad de derivados alfa-hidroxycarbonil de

oligómeros alfa-metilestireno en un disolvente con una polaridad de entre 0,1 y 0,7, preferentemente de entre 0,25 y 0,6, con una relación disolvente/mezcla de alta viscosidad de entre 0,2 y 4, preferentemente de entre 0,4 y 2,5, manteniendo la solución a una temperatura por debajo de 40°C durante un período de entre 10 horas y 60 horas y recogiendo la así obtenida mezcla sólida.

La polaridad del disolvente ( $\epsilon^\circ$ ) corresponde a la energía de absorción medida sobre el  $Al_2O_3$ .

Según un aspecto adicional de la invención se describe el uso en la fotopolimerización vía radicales de formulaciones que contienen por lo menos un compuesto insaturado de las mezclas sólidas de derivados alfa-hidroxycarbonil de oligómeros alfa-metilestireno, que contienen por lo menos un 90% de los isómeros dímeros 5 y 6, siendo la relación de los isómeros dímeros 5 y 6 de entre 2,5 y 7.

Las mezclas sólidas de la presente invención son particularmente adecuadas en la fotopolimerización de formulaciones que contienen compuestos insaturados de la clase de los derivados acrílicos o metacrílicos, o mezclas de los mismos, y son utilizados preferentemente como fotoiniciadores en pinturas y lacas de bajo amarilleo, en adhesivos, en composiciones fotorreticulables para placas de impresión y en el campo de las artes gráficas.

El isómero 5 presenta una reactividad superior a la del isómero 6 en la fotopolimerización.

Esta reactividad superior se demuestra por el hecho de que el incremento de la mezcla sólida de la invención es por lo menos un 2% superior al incremento del contenido de isómeros dímeros en la misma mezcla.

Este es un resultado inesperado, porque en la medida de nuestros conocimientos nunca antes se había encontrado una actividad regioespecífica en fotoiniciadores.

En los siguientes ejemplos la medición del contenido de los isómeros dímeros y de la relación entre los dos isómeros dímeros 5 y 6 en las mezclas de alta viscosidad y en las mezclas sólidas descritas en los ejemplos fue llevada a cabo mediante HPLC (cromatografía líquida de alta eficacia). Las condiciones cromatográficas fueron: columna C18, 4  $\mu$ m, 150x3,9 mm; eluyente: disolvente A = metanol, disolvente B = agua; gradiente de 70%A a 100%A en 10 min, 100%A 10 min; velocidad de flujo 0,8 ml/min, detector UV 254 nm.

#### Ejemplo 1

La precipitación de la mezcla sólida se llevó a cabo con tolueno como disolvente ( $\epsilon^\circ$  0,29) utilizando una mezcla de alta viscosidad con un contenido en dímeros del 85,1% y una relación entre los isómeros dímeros 5 y 6 de 1,93. Esta mezcla de alta viscosidad (Mezcla 1) se obtuvo tal y como se describe en el ejemplo 10 de la patente US 4.987.159.

Se transfieren 14 kg de tolueno a un reactor calentado, a una temperatura fijada a 120°C, y se añaden 28 kg de Mezcla 1 en agitación. Tras una completa disolución se fija la temperatura a 20°C y se añade una pequeña parte de un producto previamente precipitado.

La mezcla de precipitado se deja a 20°C en agitación durante 48 horas. El precipitado se filtra en un filtro buckner y se lava dos veces con tolueno.

La cantidad de precipitado seco es de 11,8 kg (Mezcla Sólida 1, rendimiento 41,3%); el contenido de isómeros dímeros es del 96,8% y la relación entre los isómeros dímeros 5 y 6 es de 2,93.

#### Ejemplo 2

El precipitado de mezcla sólida se lleva a cabo utilizando etil acetato ( $\epsilon^\circ$  0,58) como disolvente y de acuerdo con el ejemplo 1, utilizando 1000 g de Mezcla 1 y 500 g de etil acetato, a una temperatura de disolución de 75°C, y a una temperatura de precipitación de 22-24°C durante 48 horas.

La cantidad de precipitado seco es de 451 g (Mezcla Sólida 2, rendimiento 45,1%); el contenido de isómeros dímeros es del 93,2% y la relación entre los isómeros dímeros 5 y 6 es de 2,5.

#### Ejemplo 3

##### *Evaluación de la reactividad de fotopolimerización de la Mezcla Sólida 1*

Se preparó una formulación basada en 75% (p/p) de Ebecryl 220 (oligómero de uretano acrilato de UCB), 12,5% (p/p) de glicerol triacrilato propoxilado y 12,5% (p/p) de diacrilato de hexanodiol y se añadió un 4% (p/p) de Mezcla Sólida 1 en agitación a temperatura ambiente.

Se extendió un capa de 50  $\mu$ m de la formulación fotoiniciada sobre una cartulina y se reticula utilizando un dispositivo Giardina® equipado con una lámpara de mercurio de media presión de 80 W/cm. La máxima velocidad de reticulación fue de 17,0 m/min. La fotopolimerización se considera completa cuando la formulación resiste la abrasión superficial (no queda dañada tras un frotado repetido utilizando una hoja de papel presionada con el pulgar).

## ES 2 314 063 T3

### Ejemplo 4

#### *Evaluación de la reactividad de fotopolimerización de la Mezcla 1*

5 Se preparó una formulación basada en 75% (p/p) de Ebecryl 200 (oligómero de uretano acrilato de UCB), 12,5% (p/p) de glicerol triacrilato propoxilado y 12,5% (p/p) de diacrilato de hexanodiol y se añadió un 4% (p/p) de Mezcla 1 en agitación a temperatura ambiente.

10 Se extendió una capa de 50  $\mu\text{m}$  de la formulación fotoiniciada sobre cartulina y se reticula utilizando un dispositivo Giardina® equipado con una lámpara de mercurio de media presión de 80 W/cm. La máxima velocidad de reticulación, medida según el ejemplo 3, fue 14,5 m/min.

Comparando los resultados de los Ejemplos 3 y 4, un incremento del 13,7% de contenido de isómeros dímeros resulta en un incremento de reactividad del 17,2%.

15 Esta diferencia muestra una reactividad del isómero 5 inesperadamente superior a la del isómero 6.

#### **Referencias citadas en la descripción**

20 *Esta lista de referencias citadas por el solicitante es solamente para conveniencia del lector. La misma no forma parte del documento de patente europea. A pesar de que se ha tenido mucho cuidado durante la recopilación de las referencias, no deben excluirse errores u omisiones y a este respecto la OEP se exime de toda responsabilidad.*

#### **Documentos de patente citados en la descripción**

- US 4987159 A

30

35

40

45

50

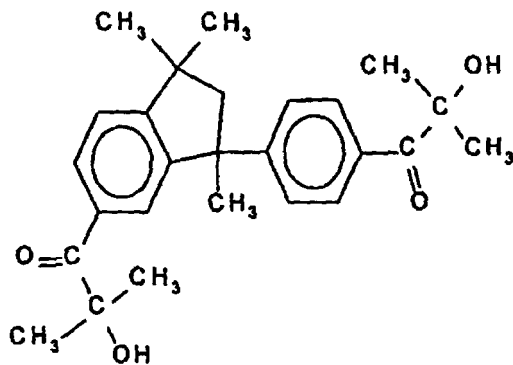
55

60

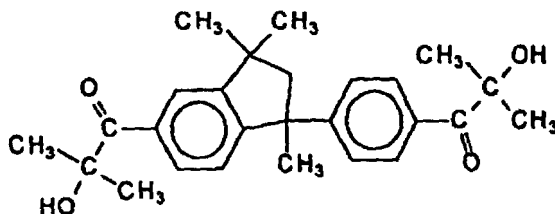
65

## REIVINDICACIONES

1. Mezclas sólidas de derivados alfa-hidroxicarbonil de oligómeros alfa-metilestireno **caracterizadas** por el hecho de que contienen por lo menos un 90% de los isómeros dímeros 5 y 6, en el que el isómero dímero 5 es

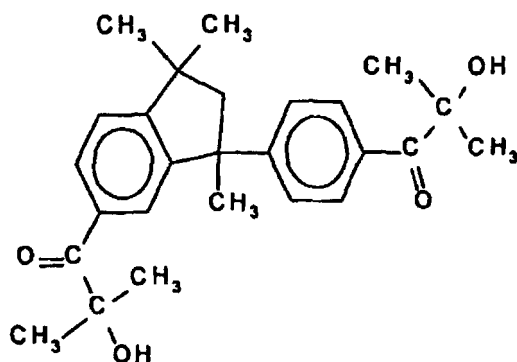


Y el isómero dímero 6 es

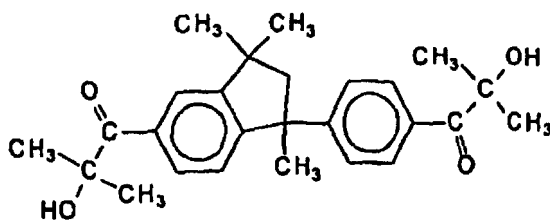


Siendo la relación del isómero dímero 5 y del isómero dímero 6 de entre 2,5 y 7.

2. Proceso para la preparación de las mezclas sólidas de derivados alfa-hidroxicarbonil de oligómeros alfa-metilestireno que contienen por lo menos un 90% de los isómeros dímeros 5 y 6, en el que el isómero dímero 5 es



Y el isómero dímero 6 es

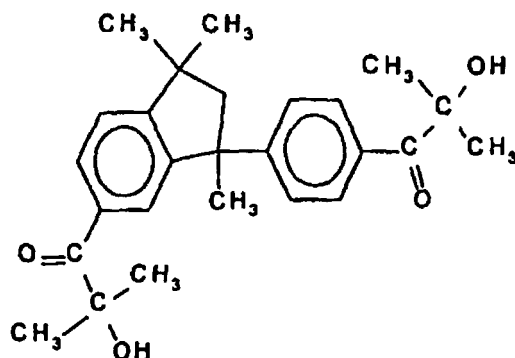


siendo la relación del isómero dímero 5 y del isómero dímero 6 de entre 2,5 y 7, consistiendo en disolver una mezcla de alta viscosidad de derivados alfa-hidroxicarbonil de oligómeros alfa-metilestireno con un punto de escurrimiento

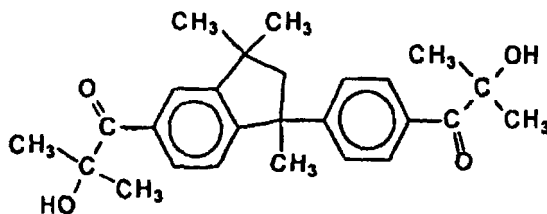
## ES 2 314 063 T3

de 40°C a 50°C y conteniendo por lo menos un 60% de isómeros dímeros en un disolvente con una polaridad de entre 0,1 y 0,7, con una relación disolvente/mezcla de entre 0,2 y 4, manteniendo la solución a una temperatura por debajo de 40°C durante un período de entre 10 horas y 60 horas y recogiendo la así obtenida mezcla sólida.

- 5 3. Uso de las mezclas sólidas de derivados alfa-hidroxicarbonil de oligómeros alfa-metilestireno que contienen por lo menos un 90% de los isómeros dímeros 5 y 6, donde el isómero dímero 5 es



Y el isómero dímero 6 es



Siendo la relación del isómero dímero 5 y del isómero dímero 6 de entre 2,5 y 7 en la fotopolimerización de formulaciones que contienen por lo menos un compuesto insaturado.