

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102021000025868
Data Deposito	08/10/2021
Data Pubblicazione	08/04/2023

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	D	311	08

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	C	323	22

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	D	311	82

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	D	333	22

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F	2	46

Titolo

NUOVI FOTOINIZIATORI

“NUOVI FOTOINIZIATORI”

DESCRIZIONE

RIASSUNTO

5 La presente invenzione riguarda nuovi fotoiniziatori aventi reattività e reticolazione di superficie migliorate e/o ingiallimento post-reticolazione inferiore e il loro uso in composizioni per la fotopolimerizzazione. L'invenzione riguarda anche un procedimento per la fotopolimerizzazione di composizioni comprendenti i suddetti fotoiniziatori così come il loro uso in articoli di produzione, compresi insieme di
10 componenti stampati, rivestiti e prodotti.

STATO DELL'ARTE

Negli ultimi anni, la progettazione e lo sviluppo di nuovi fotoiniziatori (PI) ha attirato una crescente attenzione dovuta alla grande quantità di fotoiniziatori che sono stati vietati o stanno per essere vietati come tossici o tossici per la riproduzione.

15 Sono stati effettuati vari tentativi per sviluppare nuovi fotoiniziatori in grado di mimare i fotoiniziatori standard o di superare problemi quali l'ingiallimento, la velocità di linea più elevata, la reticolazione sotto lampade a LED, alcuni esempi sono le 3-chetocumarine gliossilate (WO2021070152), i PI di benzoilfeniltellururo (Macromolecules, 2014, 47(16), 5526-5531), i PI a base di silicio (JP2010229169,
20 Macromolecules, 2009, 42(16), 6031-6037, Macromolecules 2007, 40(24), 8527-8530, Macromol. Rapid Commun. 2017, 38, 1600470, Macromolecules, 2017, 50(17), 6911-6923), i PI a base di fluoro (US2019/0155153).

Sfortunatamente, quando utilizzati per applicazioni standard, anche questi fotoiniziatori mostrano alcune limitazioni, quali la bassa reticolazione di superficie e l'ingiallimento post-reticolazione.

Così, vi è la necessità di nuove soluzioni tecniche in grado di migliorare la reticolazione di superficie dei PI senza influenzare la buona reattività di questi prodotti
25 e/o in grado di limitare l'ingiallimento post-reticolazione.

SCOPI DELL'INVENZIONE

Un primo scopo dell'invenzione consiste nel fornire nuovi PI, il loro uso come fotoiniziatori e composizioni fotoreticolabili che li comprendono.

Un ulteriore scopo dell'invenzione consiste nel fornire composizioni
30 fotoreticolabili comprendenti i nuovi PI dell'invenzione.

Un ulteriore scopo dell'invenzione consiste nel fornire procedimenti per la fotoreticolazione di composti etilenicamente insaturi utilizzando i nuovi PI

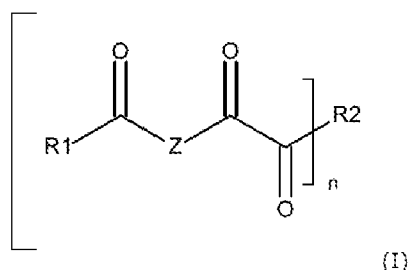
dell'invenzione, così come articoli di produzione realizzati mediante il suddetto procedimento.

DESCRIZIONE DELL'INVENZIONE

Sorprendentemente, abbiamo trovato che certi fotoiniziatori bifunzionali
5 reagiscono bene agli intervalli di lunghezza d'onda degli UVA, degli UVB e degli UVC
così come, e più preferibilmente, reagiscono a fonti LED che emettono nell'intervallo da
350 a 420 nm, mantenendo un basso ingiallimento post-reticolazione che rappresenta
un progresso tecnico rispetto allo stato dell'arte.

Infatti, l'aumento delle prestazioni sotto una lampada a LED è sempre associato
10 a un elevato ingiallimento post-reticolazione.

Secondo uno dei suoi aspetti, la presente invenzione riguarda un composto di
formula (I)



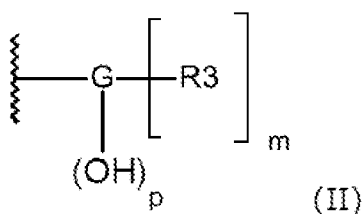
in cui

15 R1 viene scelto tra arile ed eteroarile, ciascuno essendo facoltativamente
sostituito con uno o più sostituenti scelti tra:

alogeno, C1-C20 alchile sostituito o non sostituito, C5-C7 cicloalchile, C3-C12
alchenile, -O(C3-C12 alchenile), -S(C3-C12 alchenile), arile, C1-C20 alcossi sostituito o
non sostituito, C1-C50 alchile che è interrotto da uno o più ossigeni, C5-C7 cicloalcossi,
20 arilossi, C1-C20 alchiltio sostituito o non sostituito, ariltio, (C1-C12alchil)₂ammino
sostituito o non sostituito, (C5-C7cicloalchil)₂ammino, morfolino, piperidino, piperazino
ed N(C1-C12alchil)piperazino;

n è da 1 a 8;

R2 viene scelto tra C1-C12 alcossi; C1-C50 alchile che è interrotto da uno o più
25 ossigeni; e un gruppo di formula (II)



in cui

G è il residuo di polioli monomerici, oligomerici o polimerici facoltativamente etossilati e/o propossilati $G-(OH)_{m+n+p}$;

m e p sono, ciascuno indipendentemente da 0 a 7;

n è da 1 a 8;

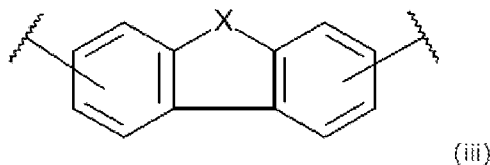
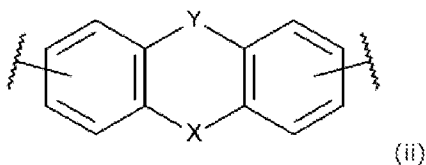
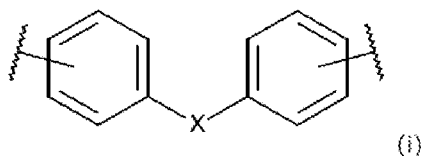
$m+n+p$ è da 2 a 8;

a condizione che quando R_2 è un C1-C12 alcossi o un C1-C50 alchile che è interrotto da uno o più ossigeni, allora n sia 1;

R_3 viene scelto tra $CH_2=CH-C(=O)$ e $CH_2=C(CH_3)-C(=O)$;

la linea ondulata mostra il legame di collegamento al composto di formula (I);

Z viene scelto tra (i), (ii) e (iii)



in cui

X viene scelto tra O, S e $C(R_4)(R_5)$;

Y viene scelto tra O, S, $C(R_4)(R_5)$ e NR_6 ;

R_4 e R_5 ciascuno indipendentemente, vengono scelti tra H, C1-C12 alchile, OH e C1-C10 alcossi;

R_6 viene scelto tra H e C1-C8 alchile;

e la linea ondulata mostra i legami di collegamento ai gruppi cheto di formula (I);

a condizione che quando Z è (iii) e X è $C(R_4)(R_5)$, allora R_1 sia un eteroarile scelto tra una cumarina facoltativamente sostituita o una benzocumarina.

Secondo l'invenzione, $G-(OH)_{m+n+p}$ viene scelto tra un poliolo monomerico, oligomerico, polimerico e loro miscele, che può essere facoltativamente etossilato o propossilato.

Esempi di polioli monomerici e oligomerici adatti sono etilenglicole,

propilenglicole, 1,2-butandiolo, 1,2-propandiolo, 1,2-esandiolo, dietanolammina, N-metildietanolammina, glicerolo, diglicerolo, triglicerolo, trietanolammina, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, pentaeritritolo, dipentaeritritolo, zuccheri alcolici, quali sorbitolo, mannitolo e xilitolo, loro miscele.

5 Esempi di polioli polimerici sono poliidrossi polieteri, che possono essere sia alifatici sia aromatici, poliidrossi poliesteri, poliidrossi poliammidi, poliidrossi poliimmidi, poliidrossi policarbonati, copolimeri di stirene-alcol alilici.

10 I polioli alcossilati sono particolarmente preferiti per la realizzazione della presente invenzione. Esempi di tali polioli alcossilati sono i polioli monomerici, oligomerici e polimerici citati sopra, che sono stati alcossilati, per esempio etossilati e/o propossilati e/o butossilati. Altri esempi adatti sono poliammine lineari o ramificate, che sono state alcossilate, e diammine polialcossilate, quali etilendiammina etossilata e 1,3-propilendiammina etossilata. Nei composti alcossilati dell'invenzione, ciascun gruppo reattivo verso l'ossido di alchilene può presentare da 0 a 15 unità alcossi, preferibilmente da 1 a 6 unità alcossi.

15 In una forma di realizzazione preferita $G-(OH)_{m+n+p}$ viene scelto tra polioli monomerici e oligomerici.

 In un'altra forma di realizzazione preferita $G-(OH)_{m+n+p}$ viene scelto tra polioli monomerici e oligomerici che sono stati etossilati e/o propossilati.

20 Preferibilmente, $G-(OH)_{m+n+p}$ ha un peso molecolare medio numerico non superiore a 1.500 Da, più preferibilmente non superiore a 1.000 Da e il più preferibilmente non superiore a 800 Da.

25 Preferibilmente, $G-(OH)_{m+n+p}$ viene scelto tra glicerolo, glicerolo etossilato e/o propossilato, diglicerolo, diglicerolo etossilato e/o propossilato, trimetilolpropano, trimetilolpropano etossilato e/o propossilato, ditrimetilolpropano, ditrimetilolpropano etossilato e/o propossilato, pentaeritritolo, pentaeritritolo etossilato e/o propossilato, dipentaeritritolo, dipentaeritritolo etossilato e/o propossilato, sorbitolo, sorbitolo etossilato e/o propossilato, trietanolammina e trietanolammina etossilata e/o propossilata.

30 Preferibilmente, $m+n+p$ è da 2 a 8, e più preferibilmente da 3 a 6.

 Preferibilmente, m è da 0 a 6 e più preferibilmente da 0 a 4.

 Preferibilmente, n è da 1 a 6 e più preferibilmente da 1 a 4.

 Preferibilmente, p è da 0 a 6 e più preferibilmente da 0 a 3.

 Quando p è diverso da 0, i composti di Formula (I) hanno gruppi alcolici liberi.

35 Quando R_1 è un arile o un eteroarile sostituiti con più di un sostituyente, allora i

suddetti sostituenti possono essere uguali o diversi. Preferibilmente, R1 è arile, più preferibilmente fenile sostituito o non sostituito con C1-C20 alchile.

Secondo una forma di realizzazione, R1 è una cumarina non sostituita o una benzocumarina.

5 Miscele di composti di formula (I) sono anche incluse nell'ambito dell'invenzione, per esempio, ma senza limitazione, quando R2 è un gruppo di formula (II), miscele di composti di formula (I) in cui p è zero e di composti di formula (I) in cui p è diverso da zero.

10 Secondo una forma di realizzazione preferita, Z è (i) e X è S o O, preferibilmente S.

Quando X è S, anche le forme ossidate di zolfo a solfone o solfossido sono comprese nell'ambito di protezione della presente invenzione.

Secondo una forma di realizzazione preferita della presente invenzione:

- n è 1;
- 15 • R2 è C1-C12 alcossi, più preferibilmente R2 è metossi, etossi e 2-etilesilossi.

Secondo un'altra forma di realizzazione preferita della presente invenzione:

- n è da 1 a 4, più preferibilmente da 1 a 3;
- R2 è un gruppo di formula (II);
- p è da 0 a 3, più preferibilmente da 0 a 2;
- 20 • m è da 1 a 6, più preferibilmente da 2 a 4;
- m+n+p è da 2 a 6 più preferibilmente da 3 a 5.

Secondo un'altra forma di realizzazione preferita della presente invenzione:

- n è da 2 a 5, più preferibilmente da 2 a 4;
- R2 è un gruppo di formula (II);
- 25 • p è da 0 a 3, più preferibilmente da 0 a 2;
- m è 0;
- m+n+p è da 2 a 6, più preferibilmente da 3 a 5.

30 Secondo una forma di realizzazione, qui indicata come forma di realizzazione (1), Z è (i), R2 viene scelto tra C1-C12 alcossi e C1-C50 alchile che è interrotto da uno o più ossigeni e le altre variabili sono come descritte sopra.

Secondo una forma di realizzazione preferita (1), X è S o O, più preferibilmente S.

Secondo una forma di realizzazione più preferita (1), X è S, n è 1 ed R2 è C1-C12 alcossi, più preferibilmente R2 è metossi, etossi e 2-etilesilossi.

35 Secondo una forma di realizzazione preferita (1), R1 è arile, più preferibilmente

fenile sostituito o non sostituito con C1-C20 alchile.

Secondo una forma di realizzazione, qui indicata come forma di realizzazione (2), Z è (i), R2 è un gruppo di formula (II) e le altre variabili sono come descritte sopra.

Secondo una forma di realizzazione preferita (2), X è S o O, più preferibilmente

5 S.

Secondo una forma di realizzazione preferita (2), $G-(OH)_{m+n+p}$ è un poliolo monomero o oligomero che è stato etossilato e/o propossilato.

Secondo una forma di realizzazione preferita (2), n è da 1 a 4, più preferibilmente da 1 a 3; R2 è un gruppo di formula (II); p è da 0 a 3, più preferibilmente da 0 a 2; m è
10 da 1 a 6, più preferibilmente da 2 a 4; e m+n+p è da 2 a 6, più preferibilmente da 3 a 5.

Secondo una forma di realizzazione preferita alternativa (2), n è da 2 a 5, più preferibilmente da 2 a 4; R2 è un gruppo di formula (II); p è da 0 a 3, più preferibilmente da 0 a 2; m è 0; e m+n+p è da 2 a 6, più preferibilmente da 3 a 5.

Secondo una forma di realizzazione preferita (2), R1 è arile, più preferibilmente
15 fenile sostituito o non sostituito con C1-C20 alchile.

Secondo una forma di realizzazione, qui indicata come forma di realizzazione (3), Z è (ii), R2 viene scelto tra C1-C12 alcossi e C1-C50 alchile che è interrotto da uno o più ossigeni e le altre variabili sono come descritte sopra.

Secondo una forma di realizzazione preferita (3), X è O e Y è C(R4)(R5) ed R4
20 e R5 sono C1-C12alchile.

Secondo una forma di realizzazione più preferita (3), X è O e Y è C(R4)(R5) ed R4 e R5 sono C1-C12alchile, n è 1 ed R2 è C1-C12 alcossi, più preferibilmente R2 è metossi, etossi e 2-etilesilossi.

Secondo una forma di realizzazione preferita (3), R1 è arile, più preferibilmente
25 fenile sostituito o non sostituito con C1-C20 alchile.

Secondo una forma di realizzazione, qui indicata come forma di realizzazione (4), Z è (ii), R2 è un gruppo di formula (II) e le altre variabili sono come descritte sopra.

Secondo una forma di realizzazione più preferita (4), X è O e Y è C(R4)(R5) ed R4 e R5 sono C1-C12alchile.

Secondo una forma di realizzazione preferita (4), $G-(OH)_{m+n+p}$ è un poliolo monomero o oligomero che è stato etossilato e/o propossilato.

Secondo una forma di realizzazione preferita (4), n è da 1 a 4, più preferibilmente da 1 a 3; R2 è un gruppo di formula (II); p è da 0 a 3, più preferibilmente da 0 a 2; m è da 1 a 6, più preferibilmente da 2 a 4; ed m+n+p è da 2 a 6, più preferibilmente da 3 a 5.

35 Secondo una forma di realizzazione preferita alternativa (4), n è da 2 a 5, più

preferibilmente da 2 a 4; R2 è un gruppo di formula (II); p è da 0 a 3, più preferibilmente da 0 a 2; m è 0; e m+n+p è da 2 a 6, più preferibilmente da 3 a 5.

Secondo una forma di realizzazione preferita (4), R1 è arile, più preferibilmente fenile sostituito o non sostituito con C1-C20 alchile.

5 Secondo una forma di realizzazione, qui indicata come forma di realizzazione (5), Z è (iii), R2 viene scelto tra C1-C12 alcossi e C1-C50 alchile che è interrotto da uno o più ossigeni e le altre variabili sono come descritte sopra.

Secondo una forma di realizzazione preferita (5), X è O o S.

10 Secondo una forma di realizzazione più preferita (5), X è O o S, n è 1 ed R2 è C1-C12 alcossi, più preferibilmente R2 è metossi, etossi e 2-etilesilossi.

Secondo una forma di realizzazione preferita (5), R1 è arile, più preferibilmente fenile sostituito o non sostituito con C1-C20 alchile.

Secondo una forma di realizzazione, qui indicata come forma di realizzazione (6), Z è (iii), R2 è un gruppo di formula (II) e le altre variabili sono come descritte sopra.

15 Secondo una forma di realizzazione più preferita (6), X è O o S.

Secondo una forma di realizzazione preferita (6), $G-(OH)_{m+n+p}$ è un poliolo monomero o oligomero che è stato etossilato e/o propossilato.

20 Secondo una forma di realizzazione preferita (6), n è da 1 a 4, più preferibilmente da 1 a 3; R2 è un gruppo di formula (II); p è da 0 a 3, più preferibilmente da 0 a 2; m è da 1 a 6, più preferibilmente da 2 a 4; ed m+n+p è da 2 a 6, più preferibilmente da 3 a 5.

Secondo una forma di realizzazione preferita alternativa (6), n è da 2 a 5, più preferibilmente da 2 a 4; R2 è un gruppo di formula (II); p è da 0 a 3, più preferibilmente da 0 a 2; m è 0; ed m+n+p è da 2 a 6, più preferibilmente da 3 a 5.

25 Secondo una forma di realizzazione preferita (6), R1 è arile, più preferibilmente fenile sostituito o non sostituito con C1-C20 alchile.

Dove possibile, all'interno di ciascuna forma di realizzazione da (1) a (6), tutte le forme di realizzazione preferite possono essere combinate.

30 Nella presente descrizione le espressioni "alchile" o "gruppo alchile" significano, dove non indicato diversamente, una catena alchilica satura, lineare o ramificata contenente il dato numero di atomi di carbonio e comprendono tutti i possibili isomeri per ciascun certo numero di atomi di carbonio nel gruppo alchile, cioè per tre atomi di carbonio: n-propile e isopropile; per quattro atomi di carbonio: n-butile, isobutile e tert-butile; per cinque atomi di carbonio: n-pentile, 1,1-dimetilpropile, 2,2-dimetilpropile e 2-metilbutile, ecc.

35 "Alchenile" o "gruppo alchenile" significano un gruppo insaturo contenente da 2

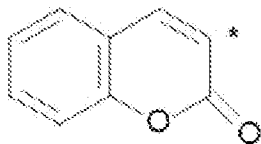
a 12 atomi di carbonio, preferibilmente da C3 a C12 atomi di carbonio, che può essere, per esempio, allile, metallile o undecenile.

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

Le espressioni "arile" o "gruppo arile" includono, ma senza limitazione, un gruppo fenile sostituito o non sostituito, un gruppo naftile sostituito o non sostituito, un gruppo antracenile, un gruppo indenile, un gruppo fluorenile, un gruppo gem-dialchil fluorenile, un gruppo fenantracenile, preferibilmente un gruppo fenile sostituito o non sostituito, un gruppo naftile sostituito o non sostituito o un gruppo fenantracenile sostituito o non sostituito.

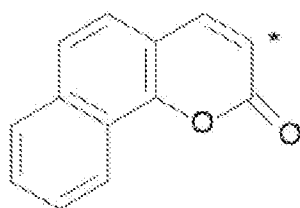
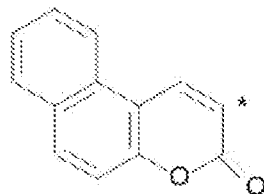
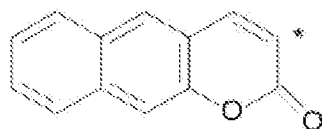
Le espressioni "eteroarile" o "gruppo eteroarile" includono, ma senza limitazione, furano, tiofene, pirrolo, pirrolo sostituito sull'N, ossazolo, isossazolo, tiazolo, isotiazolo, imidazolo, pirazolo, pirano, piridina, pirrolidina, indolo, indolo sostituito sull'N, dibenzofurano, benzocarbazolo, chinolina, isochinolina, cumarina e altri. Preferibilmente l'eteroarile è furano sostituito o non sostituito, tiofene, pirrol, cumarina e una benzocumarina, ciascuno di essi essendo sostituito o non sostituito, preferibilmente cumarina sostituita o non sostituita.

La cumarina ha la formula seguente:



ed è legata al resto della molecola in posizione 3, come indicato dall'asterisco.

Le benzocumarine hanno le formule seguenti:



e sono legate al resto della molecola in posizione 3, come indicato dall'asterisco.

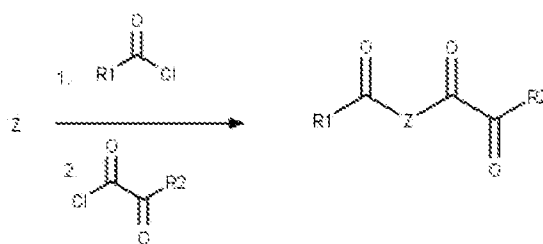
L'espressione "C1-C50 alchile che è interrotto da uno o più atomi di ossigeno" significa che, nel caso in cui sia presente più di un atomo di ossigeno, i suddetti atomi di ossigeno sono separati l'uno dall'altro da almeno un gruppo metilene, cioè gli atomi di ossigeno non sono consecutivi. Preferibilmente, gli atomi di ossigeno sono separati da una catena etilenica o n-propilenica. Preferibilmente sono presenti da 1 a 20 atomi di ossigeno, più preferibilmente da 2 a 18. Esempi includono, ma senza limitazione, i seguenti: -O-CH₂-OCH₃, -O-CH₂CH₂-OCH₂CH₃, -O-[CH₂CH₂O]_vCH₃, -O-[CH₂CH₂O]_vOH, -O-[CH₂CH₂O]_vCH₂CH₃, -CH₂-O-[CH₂CH₂O]_vCH₃ con v=1-24, -O-[CH₂CH₂CH₂O]_pOH, -O-[CH₂CH₂CH₂O]_pCH₃, -O-[CH₂CH₂CH₂O]_pCH₂CH₃, -CH₂-O-[CH₂CH₂CH₂O]_pCH₃ con p=1-16.

Quando un gruppo viene definito come sostituito, se non altrimenti definito specificamente, il termine "sostituito" qui significa che il suddetto gruppo reca uno o più sostituenti, essendo i suddetti sostituenti scelti preferibilmente tra atomi di alogeno, alchile, arile, cicloalchile, alcossi, arilossi, alchilammino, dialchilammino, alchiltio o ariltio, gruppi contenenti eterociclo e fosforo o silicio. Più preferibilmente il termine "sostituito" qui indica uno o più gruppi scelti tra metile, etile, isopropile, tert-butile, fenile, trifluorometile, ciano, acetile, etossicarbonile, carbossile, carbossilato, ammino, metilammino, dimetilammino, etilammino, dietilammino, isopropilammino, diisopropilammino, cicloesilammino, dicicloesilammino, acetilammino, piperidino, pirrolidile, metossi, etossi, propossi, isopropossi, butossi, pentilossi, fenossi, idrossile, acetossi, -PO₃H, metiltio, etiltio, i-propiltio, n-propiltio, feniltio, mercapto, acetiltio,

tiociano, metilsolfonile, metilsolfonile, dimetilsolfonile, gruppi solfonato, atomo di fluoro, atomo di cloro, atomo di bromo, atomo di iodio, trimetilsilile, pentametildisilile, trietilsilile, trimetilstannile, furile, tienile, piridile e morfolino.

I composti dell'invenzione possono essere preparati secondo qualsiasi procedimento adatto. Per esempio, essi possono essere preparati mediante doppia acilazione di Friedel-Crafts e facoltativamente una transesterificazione secondo lo Schema 1 sotto:

Schema 1

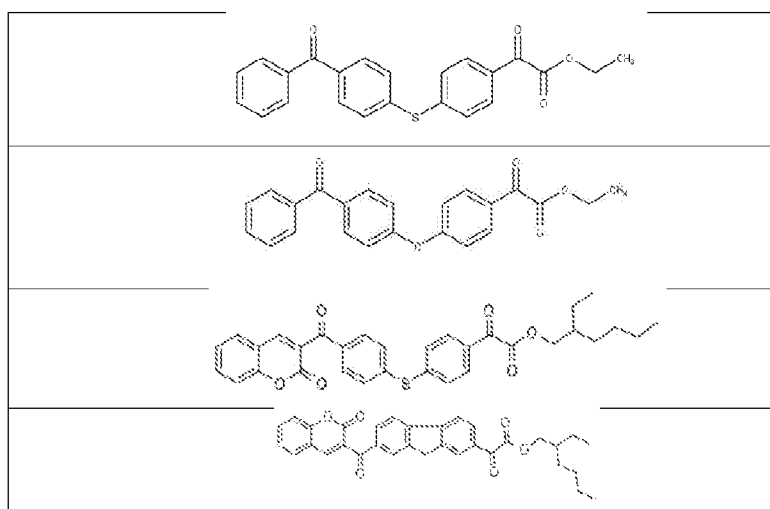


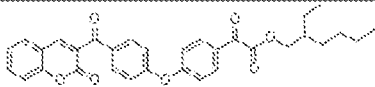
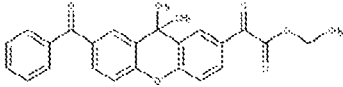
Secondo un altro dei suoi aspetti, la presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di composti di formula (I) che comprende l'eseguire acilazioni di Friedel-Crafts sui gruppi Z (i), (ii) o (iii), e facoltativamente una transesterificazione secondo lo Schema 1 sopra.

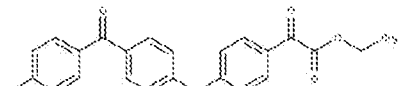
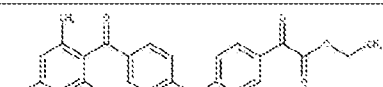
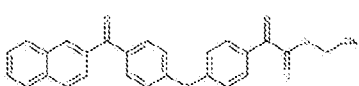
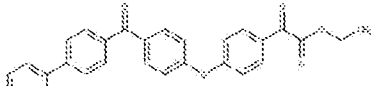
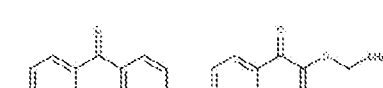
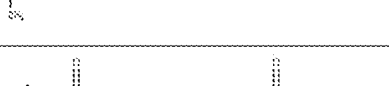
L'esperto nell'arte è perfettamente in grado di eseguire le reazioni chimiche dello Schema 1, secondo i metodi noti.

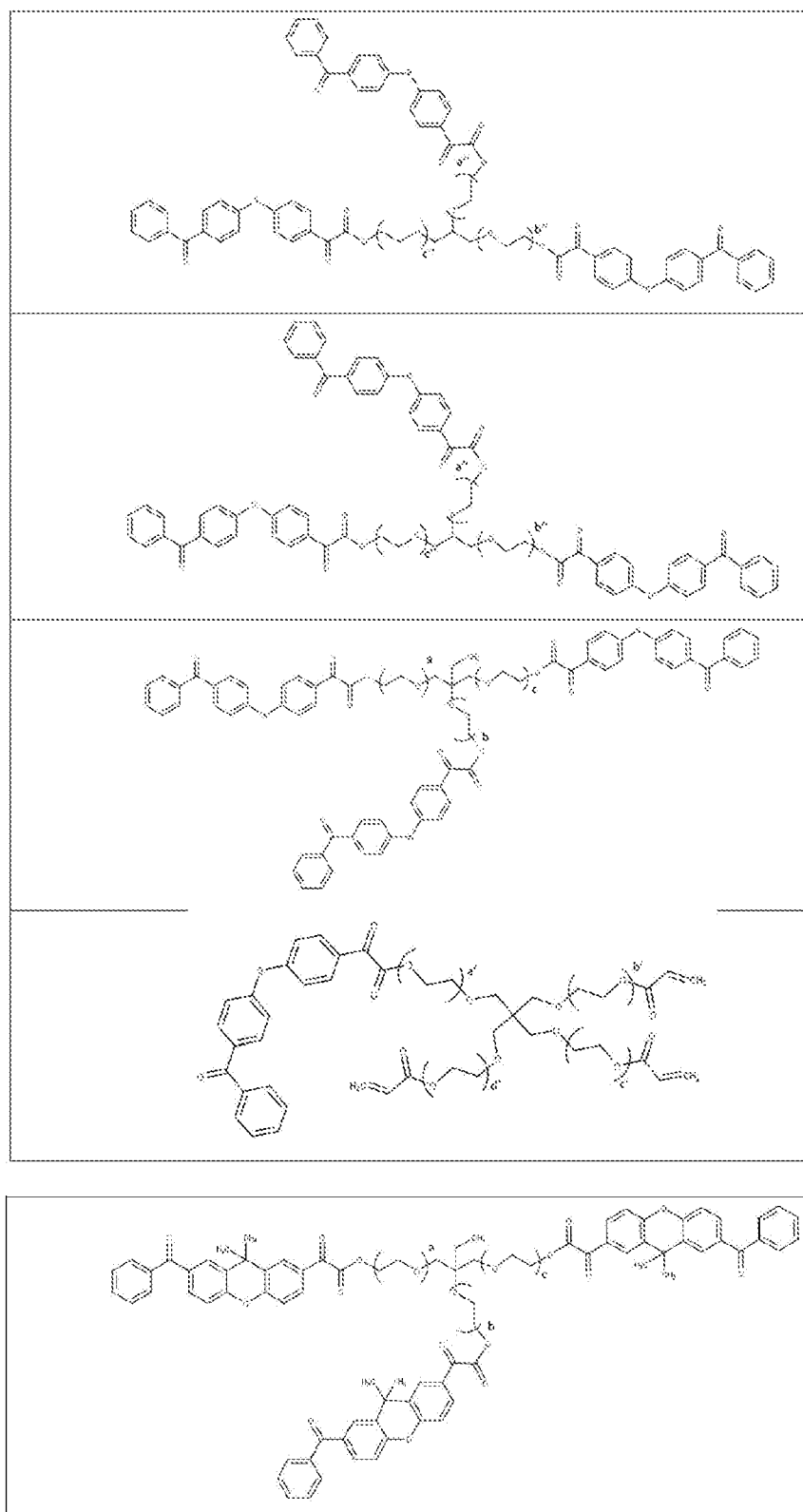
I dettagli del procedimento dell'invenzione vengono riportati nella Sezione sperimentale della presente descrizione.

I PI preferiti secondo l'invenzione sono i seguenti:





Secondo un altro dei suoi aspetti, la presente invenzione riguarda una composizione fotopolimerizzabile comprendente:

- 5 a) dal 50% al 99,9%, preferibilmente dal 70% al 98,9% in peso, sulla base del

contenuto totale della composizione, di almeno un composto etilenicamente insaturo;

b) dallo 0,1% al 35%, preferibilmente dallo 0,1% al 20%, e più preferibilmente dallo 0,2% al 15% in peso, sulla base del contenuto totale della composizione, di almeno un composto di formula (I) come descritto sopra; e

5 c) dallo 0% al 20% in peso, preferibilmente dallo 0% al 15%, e più preferibilmente dallo 0,2% al 15% in peso, sulla base del contenuto totale della composizione, di un acceleratore e/o di un coiniziatore.

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

10 L'espressione "sulla base del contenuto totale della composizione" significa che le quantità come % in peso di qualsiasi dei componenti viene calcolata in relazione alla somma del peso di tutti i componenti della composizione, compreso qualsiasi possibile ulteriore componente (oltre ad a), b) e c) sopra), ma eventuale acqua e/o solventi che possono essere presenti nella composizione non sono considerati per il calcolo delle
15 suddette quantità come % in peso.

Secondo un altro dei suoi aspetti, la presente invenzione riguarda un procedimento per la fotopolimerizzazione di composizioni, rivestimenti, adesivi ed inchiostri fotopolimerizzabili, il quale procedimento comprende:

i. fornire una composizione fotopolimerizzabile come descritta sopra;

20 ii. rivestire o stampare la suddetta composizione fotopolimerizzabile su un substrato, e

iii. sottoporre a fotoreticolazione la suddetta composizione rivestita o stampata con una sorgente di luce sul suddetto substrato.

Secondo un altro dei suoi aspetti, la presente invenzione riguarda un
25 procedimento per la stampa tridimensionale che comprende la fotoreticolazione con una sorgente di luce di una miscela comprendente la composizione come descritta sopra.

Secondo un altro dei suoi aspetti, la presente invenzione riguarda un articolo di produzione ottenuto mediante il procedimento dell'invenzione.

Secondo una forma di realizzazione preferita, la composizione
30 fotopolimerizzabile utilizzata nei procedimenti dell'invenzione comprende almeno i componenti (a), (b), (c), più preferibilmente almeno (a), (b), (c) e (d) come descritto sopra.

I fotoiniziatori dell'invenzione possono essere utilizzati in composizioni fotoreticolabili comprendenti composti etilenicamente insaturi (a). I suddetti composti
35 insaturi (a) possono contenere uno o più doppi legami olefinici. Possono essere composti

a basso peso molecolare (monomerici) o ad alto peso molecolare (oligomerici).

Esempi di monomeri a basso peso molecolare adatti (composti monomerici) aventi un doppio legame sono alchilacrilati o idrossialchilacrilati o metacrilati, quali metilacrilato, etilacrilato, butilacrilato, 2-etilesilacrilato, 2-idrossietilacrilato o isobornilacrilato; e metilmetacrilato o etilmetacrilato. Ulteriori esempi sono resine modificate con silicio o fluoro, per esempio acrilati siliconici. Ulteriori esempi di questi monomeri sono acrilonitrile, acrilammide, metacrilammide, (met)acrilammidi sostituite sull'N, stirene, alchilstireni e alogeno stireni, esteri vinilici quali acetato di vinile, eteri vinilici quali iso-butilviniletere, N-vinilpirrolidone, cloruro di vinile o cloruro di vinilidene.

Esempi dei monomeri aventi più di un doppio legame sono l'etilenglicoldiacrilato, il propilenglicoldiacrilato, il neopentilglicoldiacrilato, l'esametilenglicoldiacrilato, il bisfenolo-A-diacrilato, il 4,4'-bis-(2-acriloilossietossi)difenilpropano, il trimetilolpropanetriacrilato, il pentaeritritoltriacrilato o il pentaeritritoltetraacrilato, il vinilacrilato, il divinilbenzene, il divinilsuccinato, il dialliltalato, il triallilfosfato, il triallilisocianurato o il tris-(2-acriloiletil)isocianurato.

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

Esempi dei composti (a) che sono particolarmente adatti per l'attuazione della presente invenzione, sono esteri di acidi carbossilici etilenicamente insaturi e polioli o poliepossidi, e polimeri contenenti gruppi etilenicamente insaturi nella catena o in gruppi laterali, per esempio poliesteri, poliammidi e poliuretani insaturi e loro copolimeri, resine alchiliche, polibutadiene e copolimeri del butadiene, copolimeri di poliisoprene e isoprene, polimeri e copolimeri aventi gruppi (met)acrilici nelle catene laterali, così come loro miscele.

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

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

I polioli aromatici sono, per esempio, idrochinone, 4,4'-diidrossidifenile, 2,2-di(4-

idrossifenil)propano, così come resine novolac e resoli. I poliepossidi, che possono essere esterificati, includono quelli basati sui suddetti polioli, specialmente i prodotti della reazione tra polioli aromatici ed epicloridrina. Sono adatti come polioli anche polimeri e copolimeri che contengono gruppi idrossile nella catena polimerica o nei gruppi laterali, per esempio alcol polivinilico e loro copolimeri o esteri idrossialchilici dell'acido polimetacrilico o loro copolimeri. Ulteriori polioli adatti sono oligoesteri recanti gruppi terminali idrossilici.

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

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

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

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

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

Polimeri aventi gruppi (met)acrilato insaturi nella catena laterale possono anche essere utilizzati come componente (a). Possono essere tipicamente prodotti della reazione di resine epossidiche basate su novolac con acido (met)acrilico; omopolimeri o copolimeri di alcol vinilico o loro derivati idrossialchilici che sono stati esterificati con acido (met)acrilico; e omopolimeri e copolimeri di (met)acrilati che sono stati esterificati con idrossialchil(met)acrilati.

Secondo una forma di realizzazione preferita, la composizione fotopolimerizzabile comprende inoltre coiniziatori (c), indicati anche come acceleratori.

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

Esempi adatti di acceleratori/coiniziatori amminici includono, ma non sono limitati a, ammine alifatiche, cicloalifatiche, aromatiche, arilalifatiche, eterocicliche, oligomeriche o polimeriche. Possono essere ammine primarie, secondarie o terziarie, per esempio butilammina, dibutilammina, tributilammina, cicloesilammina, benzildimetilammina, dicioesilammina, N-fenilglicina, trietilammina, fenildietanolammina, trietanolanmina, piperidina, piperazina, morfolina, piridina, chinolina, esteri dell'acido dimetilamminobenzoico, chetone di Michler (4,4'-bis-dimetilamminobenzofenone) e loro derivati.

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

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

Le composizioni fotoreticolabili della presente invenzione possono comprendere anche uno o più dei componenti seguenti: (d) fotosensibilizzatori e/o (e) ulteriori fotoiniziatori e/o (f) additivi convenzionali, oltre ai composti (a), (b) e, quando presenti, (c).

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

I fotosensibilizzatori (d) possono essere presenti in una quantità compresa tra lo 0,01% e il 15% in peso, sulla base del contenuto totale della composizione,

preferibilmente tra lo 0,01% e il 10% in peso.

Esempi di fotosensibilizzatori sono quelli comunemente utilizzati nell'arte, composti carbonilici aromatici, per esempio benzofenoni, tioxantoni, antrachinoni, cumarina e derivati 3-acilcumarinici, terfenili, stilichetoni, e 3-(arilmetil)tiiazoline, canforchinoni e anche i coloranti eosina, rodamina ed eritrosina.

Esempi di tioxantoni sono tioxantone, 2-isopropiltioxantone, 2-clortioxantone, 2-dodeciltioxantone, 2,4-dietiltioxantone, 2,4-dimetiltioxantone, 1-metossicarboniltioxantone, 2-etossicarboniltioxantone, 3-(2-metossietossicarbonil)tioxantone, 4-butossicarboniltioxantone, 3-butossicarbonil-7-metiltioxantone, 1-ciano-3-clortioxantone, 1-etossicarbonil-3-clortioxantone, 1-etossicarbonil-3-etossitioxantone, 1-etossicarbonil-3-amminotioxantone, 1-etossicarbonil-3-fenilsolforiltioxantone, 3,4-di[2-(2-metossietossi)etossicarbonil]tioxantone, 1-etossicarbonil-3-(1-metil-1-morfolinoetil)tioxantone, 2-metil-6-dimetossimetiltioxantone, 2-metil-6-(1,1-dimetossibenzil)tioxantone, 2-morfolinometiltioxantone, 2-metil-6-morfolinometiltioxantone, N-alliltioxanton-3,4-dicarbossimide, N-ottiltioxanton-3,4-dicarbossimide, N-(1,1,3,3-tetrametilbutil)tioxanton-3,4-dicarbossimide, 1-fenossitioxantone, 6-etossicarbonil-1-2-metossitioxantone, 6-etossicarbonil-2-metiltioxantone, estere di tioxanton-2-poli(etilenglicole), 2-idrossi-3-(3,4-dimetil-9-oss-9H-tioxanton-2-ilossi)-N,N,N-trimetil-1-propanamminio cloruro, o quelli descritti nella domanda di brevetto PCT/EP2011/069514, quali n-dodecil-7-metiltioxanton-3-carbossilato ed N,N-disobutil-7-metiltioxanton-3-carbammide. Sono adatti anche derivati polimerici del tioxantone (per esempio Omnipol® TX da IGM Resins B.V., Genopol® TX-1 da Rahn A.G., Speedcure® 7010 da Lambson Limited).

Esempi dei benzofenoni sono benzofenone, 4-fenilbenzofenone, 4-metossibenzofenone, 4,4'-dimetossibenzofenone, 4,4'-dimetilbenzofenone, 4,4'-diclorobenzofenone, 4,4'-dimetilamminobenzofenone, 4,4'-dietilamminobenzofenone, 4-metilbenzofenone, 2,4,6-trimetilbenzofenone, 4-(4-metiltiofenil)benzofenone, 3,3'-dimetil-4-metossibenzofenone, metil 2-benzoil benzoato, 4-(2-idrossietiltio)benzofenone, 4-(4-toliltio)benzofenone, 4-benzoil-N,N,N-trimetilbenzen metanamminio cloruro, 2-idrossi-3-(4-benzoilfenossi)-N,N,N-trimetil-1-propanamminio cloruro monoidrato, 4-(13-acriloil-1,4,7,10,13-pentaossatridecil)benzofenone, 4-benzoil-N,N-dimetil-N-[2-(1-osso-2-propenil)ossietil]benzen metanamminio cloruro, o quelli descritti in US 9938231 (per esempio Omnirad® 991 da IGM Resins B.V.).

Sono adatti anche i derivati polimerici del benzofenone (per esempio Omnipol®

BP, Omnipol® 2702 e Omnipol® 682 tutti da IGM Resins B.V., Genopol® BP-2 da Rahn A.G. e Speedcure® 7005 da Lambson Limited).

Gli esempi di derivati 3-acilcumarinici sono 3-benzoilcumarina, 3-benzoil-7-metossicumarina, 3-benzoil-5,7-di(propossi)cumarina, 3-benzoil-6,8-diclorocumarina, 3-benzoil-6-clorocumarina, 3,3'-carbonil-bis[5,7-di(propossi)cumarina], 3,3'-carbonil-bis(7-metossicumarina), 3,3'-carbonil-bis(7-dietilamminocumarina), 3-isobutirroilcumarina, 3-benzoil-5,7-dimetossicumarina, 3-benzoil-5,7-dietossicumarina, 3-benzoil-5,7-dibutossicumarina, 3-benzoil-5,7-di(metossietossi)cumarina, 3-benzoil-5,7-di(allilossi)cumarina, 3-benzoil-7-dimetilamminocumarina, 3-benzoil-7-dietilamminocumarina, 3-isobutirroil-1,7-dimetilamminocumarina, 5,7-dimetossi-3-(1-benzoil)cumarina, 5,7-dimetossi-3(1-benzoil)cumarina, 3-benzoilbenzo[f]cumarina, 7-dietilammino-3-tienoilcumarina, 3-(4-cianobenzoil)-5,7-dimetossicumarina, o quelli descritti in EP2909243 e WO2017216699.

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

Esempi di altri composti carbonilici aromatici sono acetofenone, 3-metossiacetofenone, 4-fenilacetofenone, benzile, quali quelli descritti in WO2013/164394, 2-acetilnaftalene, 2-naftaldeide, 9,10-antrachinone, 9-fluorenone, dibenzosuberone, xantone, 2,5-bis(4-dietilamminobenziliden)ciclopentanone, α-(para-dimetilamminobenzilidene), chetoni, quali 2-(4-dimetilamminobenziliden)indan-1-one o 3-(4-dimetilamminofenil)-1-indan-5-ilpropenone, 3-feniltioftalimmide, N-metil-3,5-di(etiltio)ftalimmide.

Sono particolarmente preferiti tioxantoni, cumarina e 3-acilcumarine.

È stato osservato che i suddetti componenti (d) incrementano l'attività dei fotoiniziatori (b) senza ridurre la durata delle composizioni. Inoltre, tali composizioni hanno lo speciale vantaggio che una scelta appropriata del fotosensibilizzatore (d) permette di spostare la sensibilità spettrale del fotoiniziatore (b) in qualsiasi regione di lunghezza d'onda desiderata. L'esperto nell'arte è in grado di selezionare il fotosensibilizzatore adatto (d) per far funzionare il/i fotoiniziatore/i (b) in qualsiasi regione di lunghezza d'onda desiderata.

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

Esempi di altri fotoiniziatori adatti (e) sono canforchinone, benzofenone, derivati

del benzofenone, acetofenone, derivati acetofenonici, dialcossiacetofenoni, α -idrossichetoni, α -amminochetoni, 4-aril-1,3-diossolani, eteri di alchilbenzoino e benzilchetali, per esempio benzil dimetil chetale, chetosolfoni, per esempio 1-[4-[(4-benzoilfenil)tio]fenil]-2-metil-2-[(4-metilfenil)solfonil]propan-1-one (Esacure® 1001, da IGM Resins B.V.), 3-chetocumarine, per esempio come descritto in EP2909243 e WO2017216699, fenilgliossilati e loro derivati, fenilgliossilati dimerici, peresteri, per esempio peresteri dell'acido benzofenontetracarbossilico, per esempio come descritto in EP 126 541, fotoiniziatori acilfosfinici (che possono essere scelti tra ossidi di monoacilfosfina, ossidi di bisacilfosfina, ossidi di trisacilfosfina e ossidi di monoacilfosfina o bisacilfosfina multifunzionali), alometiltriazine, sistemi di esaarilbisimidazolo/coiniziatori, per esempio orto-cloroesaftenilbisimidazolo in combinazione con 2-mercaptobenzotiazolo, composti di ferrocenio o titanoceni, per esempio dicitopentadienil-bis(2,6-difluoro-3-pirrolfenil)titanio, fotoiniziatori di esteri di O-acilossima.

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

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

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

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

I fotoiniziatori cationici possono anche essere utilizzati come gli ulteriori

fotoiniziatori (e), quando le composizioni fotopolimerizzabili secondo l'invenzione vengono utilizzate in sistemi ibridi (che, a questo riguardo, significano miscele di sistemi di reticolazione a radicali liberi e cationi). Gli esempi di fotoiniziatori cationici adatti sono sali aromatici di solfonio, fosfonio o iodonio, come descritto per esempio in US 4,950,581, o sali complessi di ciclopentadienilarene-ferro(II), per esempio (η^6 -isopropilbenzen)(5-ciclopentadienil) ferro(II) esafluorofosfato o acidi fotolatenti a base di ossime, come descritto, per esempio, in GB 2 348 644, US 4,450,598, US 4,136,055, WO00/10972 e WO00/26219.

La composizione di fotoreticolazione secondo l'invenzione può comprendere anche additivi convenzionali, dallo 0% al 10% in base al contenuto totale della composizione. Gli additivi (f) possono essere, per esempio, iniziatori termici, leganti, stabilizzanti, e loro miscele.

La scelta degli additivi è controllata dal campo d'uso in questione e dalle proprietà desiderate per quel campo. Gli additivi (f) descritti sopra sono noti nell'arte e sono utilizzati conseguentemente nelle quantità utilizzate convenzionalmente nell'arte.

Per esempio, specialmente nel caso di composizioni pigmentate, la composizione può anche comprendere, come ulteriore additivo (f), un iniziatore termico, un composto che forma radicali liberi quando scaldato, per esempio un azocomposto, quale 2,2'-azobis(4-metossi-2,4-dimetilvaleronitrile), un composto triazenico, diazosolfuro, pentazadienico o perossidico, per esempio un idroperossido o un perossicarbonato, per esempio tert-butil idroperossido, come descritto per esempio in EP 245 639.

Alla composizione fotoreticolabile dell'invenzione possono essere aggiunti anche leganti. L'aggiunta di leganti è particolarmente vantaggiosa quando i composti fotoreticolabili sono sostanze liquide o viscosi. La quantità di legante può essere, per esempio, dal 5% al 60% in peso, preferibilmente dal 10% al 50% in peso, sulla base del contenuto totale della composizione, escludendo l'acqua ed i solventi possibili. La scelta del legante viene operata secondo il campo d'uso e le proprietà richieste per questo, quali la sviluppabilità in sistemi di solventi acquosi e organici, l'adesione a substrati e la sensibilità all'ossigeno.

Leganti adatti sono, per esempio, polimeri aventi un peso molecolare medio ponderale (Mw) di approssimativamente da 5.000 Da a 2.000.000 Da, preferibilmente da 10.000 Da a 1.000.000 Da. Esempi illustrativi sono: omopolimeri e copolimeri di acrilati e metacrilati, per esempio copolimeri di metilmetacrilato/etilacrilato/acido metacrilico, poli(esteri alchilici di acidi metacrilici), poli(esteri alchilici di acido acrilico);

esteri ed eteri cellulosici, quali acetato di cellulosa, butirrato di acetato di cellulosa, metilcellulosa, etilcellulosa, polivinilbutirrale, polivinilformale, gomma ciclizzata, polieteri quali poli(ossido di etilene), ossido di polipropilene, politetraidrofurano, polistirene, policarbonati, poliuretani, poliolefine clorate, per esempio cloruro di polivinile, copolimeri di vinil cloruro/viniliden cloruro, copolimeri di viniliden cloruro con acrilonitrile, metilmetacrilato e vinilacetato, polivinilacetato, co-poli (etilene/vinilacetato), polimeri quali policaprolattame e poli(esametilenadipammide), poliesteri quali poli(etilenglicole tereftalato) e poli(esametilenglicole succinato).

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

È possibile anche aggiungere uno stabilizzante alla luce, quale un assorbitore di raggi UV, per esempio idrossifenilbenzotriazolo, idrossifenilbenzofenone, ammidi dell'acido ossalico o sostanze di tipo idrossifenil-s-triazinico. Tali componenti possono essere utilizzati da soli o in forma di miscele, con o senza l'uso di ammine stericamente ingombrate (HALS).

Le composizioni fotoreticolabili secondo l'invenzione possono anche comprendere, come ulteriori additivi (f), coloranti fotoriducibili, per esempio un colorante xantenico, benzoxantenico, benzotioxantenico, tiazinico, pironinico, porfirinico o acridinico, e/o composti trialometilici scindibili mediante le radiazioni. Questi composti vengono descritti, per esempio, in EP445624.

Ulteriori additivi comuni (f) sono, in relazione all'uso inteso, sbiancanti ottici, riempitivi, pigmenti, pigmenti sia bianchi che colorati, coloranti, antistatici, agenti umettanti o agenti miglioranti lo scorrimento. Possono essere utilizzati anche additivi utilizzati convenzionalmente nell'arte, per esempio antistatici, agenti miglioranti lo

scorrimento e potenziatori dell'adesione.

Oltre ai suddetti componenti, altri componenti possono essere presenti nella composizione dell'invenzione.

Alle composizioni secondo l'invenzione è possibile aggiungere anche reagenti di
5 trasferimento di catena utilizzati convenzionalmente nell'arte. Esempi sono mercaptani, ammine e benzotiazolo.

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

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

La composizione può anche comprendere, per esempio, coloranti organici di una varietà di classi estremamente ampia. Esempi sono coloranti azoici, coloranti metinici, coloranti antrachinonici e coloranti di complessi metallici. Le concentrazioni usuali sono,
25 per esempio, dallo 0,1% al 20% in peso, specialmente dall'1% al 5% in peso, in base al peso totale della composizione.

Le composizioni fotoreticolabili dell'invenzione possono comprendere acqua.

Le composizioni fotoreticolabili dell'invenzione sono adatte per vari scopi, per esempio come inchiostro per stampa, quali inchiostri per serigrafie, inchiostri per stampa
30 flessografica, inchiostri per stampa offset ed inchiostri per stampa a getto d'inchiostro, come rivestimenti trasparenti, come rivestimenti colorati, per esempio per legno o metallo, come rivestimenti in polvere, come materiali di rivestimento, tra gli altri, per carta, legno, metallo o materie plastiche, come vernici reticolabili alla luce naturale per contrassegnare strutture e strade, per procedimenti di riproduzione fotografica, per
35 materiali di registrazione olografica, per procedimenti di registrazione di immagini o nella

produzione di piastre per stampa che possono essere sviluppate utilizzando solventi organici o utilizzando mezzi alcalini acquosi, per la produzione di maschere per serigrafia, come composti di riempimento dentale, come adesivi, come adesivi sensibili alla pressione, come resine per laminazione, come resine fotosensibili, per esempio
5 rivestimenti galvanici, come rivestimenti anti-incisioni o rivestimenti permanenti, pellicole sia liquide sia anidre, come dielettrici fotostrutturabili, e come lacche di resistenza per la saldatura per circuiti elettronici, come pigmenti di resistenza nella produzione di filtri di colore per qualsiasi tipo di schermo o nella generazione di strutture durante la produzione di schermi al plasma e di schermi elettroluminescenti, nella produzione di
10 interruttori ottici, reticoli ottici (reticoli per interferenza), nella produzione di articoli tridimensionali mediante reticolazione in massa (reticolazione mediante UV in stampi trasparenti) o secondo il procedimento stereolitografico, come descritto, per esempio, in US 4,575,330, nella produzione di materiali compositi (per esempio, poliesteri stirenici che possono includere fibre di vetro e/o altre fibre e altri adiuvanti) e altri metodi di
15 stampa in tre dimensioni ben noti a un esperto nell'arte, nel rivestimento o nella sigillatura di componenti elettronici o come rivestimenti per fibre ottiche.

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

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

Un articolo comprendente un composto di formula (I), o comprendente una composizione fotoreticolabile dell'invenzione, rappresenta un ulteriore oggetto
25 dell'invenzione.

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

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

Un gran numero dei più vari tipi di sorgente di luce può essere utilizzato nel procedimento secondo l'invenzione, la sorgente di luce emettendo a lunghezze d'onda da approssimativamente 200 nm ad approssimativamente 800 nm. Sia le sorgenti puntiformi che gli irradiator planari (plafoniere) sono adatti. Esempi sono: lampade ad arco a elettrodi di carbonio, lampade ad arco allo xeno, irradiator ad arco al mercurio a pressione media, pressione elevata e pressione bassa, drogati, dove appropriato, con alogenuri di metalli (lampade ad alogenuri di metalli), lampade a vapori metallici eccitati da microonde, lampade ad eccimeri, tubi fluorescenti superattinici, lampade fluorescenti, lampade ad incandescenza ad argon, lampade flash, riflettori fotografici, diodi a emissione di luce (LED), fasci di elettroni, raggi X e laser.

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

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

Secondo l'invenzione la distanza tra la lampada e il substrato che deve essere esposto può variare in base all'uso desiderato e al tipo e alla forza della lampada, per esempio da 0,1 cm a 150 cm, preferibilmente da 1 cm a 50 cm.

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

L'articolo ottenuto applicando la suddetta composizione fotopolimerizzabile al suddetto substrato mediante i suddetti mezzi di rivestimento o di stampa, ed effettuando una fotopolimerizzazione mediante la suddetta sorgente di luce, con o senza ulteriore elaborazione dell'articolo mediante ulteriori rivestimento o stampa, rappresenta un ulteriore oggetto di questa invenzione.

Come detto sopra, abbiamo scoperto sorprendentemente che i composti di formula (I) hanno una reattività molto elevata sotto la lunghezza d'onda degli UVA, UVB e UVC, mantenendo un basso ingiallimento post-reticolazione rispetto a quello dello stato dell'arte. I nuovi composti hanno mostrato un loro grande miglioramento nella reticolazione di superficie sotto le lampade a LED e a Hg in sistemi sia trasparenti che pigmentati.

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

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

5 SEZIONE SPERIMENTALE

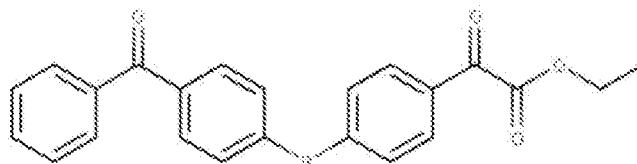
In tutta la presente descrizione, in caso di incongruenze tra un nome chimico e una formula chimica, prevale quest'ultima.

I composti degli Esempi da 14 a 18 sono miscele di composti ottenuti mediante la reazione dei materiali di partenza indicati.

10 Gli spettri di ^1H -NMR sono stati registrati con uno spettrometro NMR Bruker Ascend 300 MHz.

Esempio 1

Sintesi di

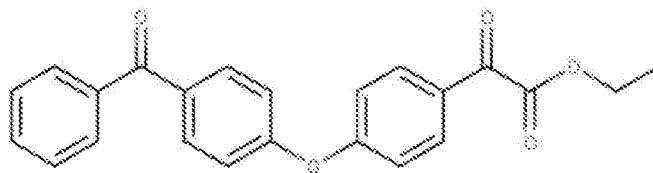


15 A una miscela raffreddata con ghiaccio di 10,00 g (53,686 mmol) di difenilsolfuro e 7,92 g (56,342 mmol) di cloruro di benzoile in 120 ml di diclorometano sono stati aggiunti 7,87 g (59,022 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela a porzioni. Dopo aver mantenuto in agitazione per 1,5 ore a temperatura ambiente, la reazione è stata fatta raffreddare ancora e sono stati aggiunti 9,53 g (69,802 mmol) di cloroossoacetato di etile e 10,88 g (81,596 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela in sequenza. Dopo aver mantenuto in agitazione per 1,5 ore a temperatura ambiente, la reazione è stata fatta raffreddare ancora e sono stati aggiunti ulteriori 1,47 g (10,767 mmol) di cloroossoacetato di etile e 1,65 g (12,374 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela in sequenza. La reazione è stata quindi agitata a temperatura ambiente per ulteriori 1,5
25 ore e versata in 400 ml di ghiaccio/acqua. La miscela è stata estratta con diclorometano e lo strato organico è stato separato, lavato ancora con acqua e con una soluzione salina satura, seccato su solfato di sodio anidro, filtrato e il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo il prodotto grezzo. Il prodotto grezzo è stato purificato mediante cristallizzazione da etanolo ottenendo 15,70 g di un solido color bianco sporco
30 (resa del 75%).

^1H -NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): 1,33 (t, 3H), 4,42 (q, 2H), 7,51 (d, 2H), 7,54-7,74 (m, 5H), 7,76-7,82 (m, 4H), 7,97 (d, 2H).

Esempio 2

Sintesi di

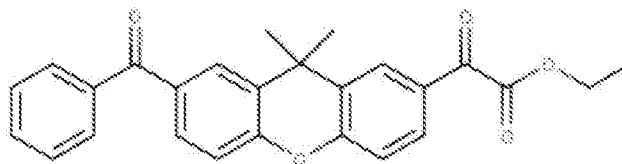


A una miscela raffreddata con ghiaccio di 5,00 g (29,375 mmol) di etere difenilico
5 e 4,33 g (30,803 mmol) di cloruro di benzoile in 60 ml di diclorometano sono stati aggiunti
4,31 g (32,323 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela a porzioni. Dopo aver
mantenuto in agitazione per 1,5 ore a temperatura ambiente, la reazione è stata fatta
raffreddare ancora e sono stati aggiunti 5,21 g (38,160 mmol) di cloroossoacetato di etile
e 5,95 g (44,623 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela in sequenza. Dopo aver
10 mantenuto in agitazione per 1,5 ore a temperatura ambiente, la reazione è stata fatta
raffreddare ancora e sono stati aggiunti ulteriori 0,80 g (5,860 mmol) di cloroossoacetato
di etile e 0,90 g (6,750 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela in sequenza. La
reazione è stata quindi agitata a temperatura ambiente per altre 1,5 ore e versata in 200
ml di ghiaccio/acqua. La miscela è stata estratta con diclorometano e lo strato organico
15 è stato separato, lavato ancora con acqua e con una soluzione salina satura, seccato su
solfato di sodio anidro, filtrato e il solvente è stato rimosso mediante distillazione
sottovuoto, ottenendo il prodotto grezzo. Il prodotto grezzo è stato purificato mediante
cristallizzazione da etanolo seguita da cromatografia flash su colonna di gel di silice
(toluene/acetato di etile 98:2), ottenendo 7,97 g di un solido bianco (resa del 72%).

20 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 1,34 (t, 3H), 4,42 (q, 2H), 7,30 (m, 4H), 7,58 (t, 2H),
7,67 (tt, 1H), 7,75 (dd, 2H), 7,86 (d, 2H), 8,06 (d, 2H).

Esempio 3

Sintesi di



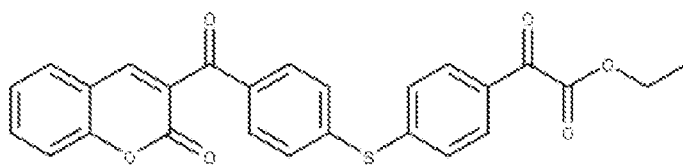
25 A una miscela raffreddata con ghiaccio di 10,00 g (47,556 mmol) di 9,9-
dimetilxantene e 7,02 g (49,940 mmol) di cloruro di benzoile in 120 ml di diclorometano
sono stati aggiunti 6,98 g (52,347 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela a
porzioni. Dopo aver mantenuto in agitazione per 1,5 ore a temperatura ambiente, la
reazione è stata fatta raffreddare ancora e sono stati aggiunti 8,44 g (61,818 mmol) di
30 cloroossoacetato di etile e 9,64 g (72,297 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela

in sequenza. Dopo aver mantenuto in agitazione per 1,5 ore a temperatura ambiente, la reazione è stata fatta raffreddare ancora e sono stati aggiunti ulteriori 1,30 g (9,522 mmol) di cloroossoacetato di etile e 1,46 g (10,949 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela in sequenza. La reazione è stata quindi mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per altre 1,5 ore e versata in 400 ml di ghiaccio/acqua. La miscela è stata estratta con diclorometano e lo strato organico è stato separato, lavato ancora con acqua e con una soluzione salina satura, seccato su solfato di sodio anidro, filtrato e il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo il prodotto grezzo. Il prodotto grezzo è stato purificato mediante cromatografia flash su colonna di gel di silice (toluene/acetato di etile 98:2), ottenendo 16,74 g di un olio giallo (resa dell'85%).

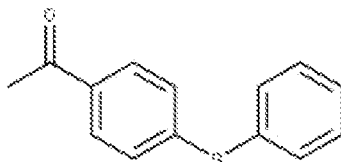
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 1,33 (t, 3H), 1,64 (s, 6H), 4,43 (q, 2H), 7,26 (d, 1H), 7,31 (d, 1H), 7,54 (t, 2H), 7,62-7,75 (m, 4H), 7,88 (dd, 1H), 7,99 (d, 1H), 8,18 (d, 1H).

Esempio 4

Sintesi di



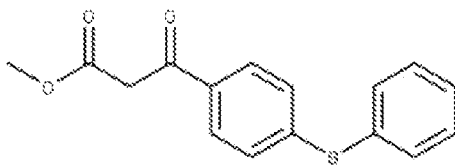
Passaggio a) Sintesi di



A una miscela raffreddata con ghiaccio di 5,00 g (26,843 mmol) di difenilsolfuro e 2,21 g (28,153 mmol) di cloruro di acetile in 50 ml di diclorometano sono stati aggiunti 3,94 g (29,549 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela a porzioni. Dopo aver mantenuto in agitazione per 1,5 ore a temperatura ambiente, la reazione è stata versata in 200 ml di ghiaccio/acqua. La miscela è stata estratta con diclorometano e lo strato organico è stato separato, lavato ancora con acqua e con una soluzione salina satura, seccato su solfato di sodio anidro, filtrato e il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto, ottenendo 5,97 g di un solido color bianco sporco (resa del 97%).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 2,53 (s, 3H), 7,25 (d, 2H), 7,48 (m, 5H), 7,87 (d, 2H)

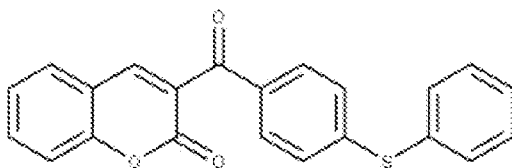
Passaggio b) Sintesi di



4,73 g (26,268 mmol) di metossido di sodio al 30% p/p in metanolo sono stati aggiunti lentamente a porzioni nel corso di 10 minuti in agitazione a 90°C a una miscela di 5,00 g (21,900 mmol) del composto preparato nel passaggio precedente e 19,73 g (219,028 mmol) di carbonato dimetilico in 18,4 ml di toluene. La miscela è stata mantenuta in agitazione a 90°C per 1 ora, eliminando il metanolo mediante distillazione. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata lasciata raffreddare, versata in 200 ml di acido cloridrico 3M ed estratta con acetato di etile. Lo strato organico è stato lavato con acqua e con una soluzione salina satura, seccato su solfato di sodio anidro, filtrato e il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo 6,25 g di un olio giallo (resa del 100%).

¹H-NMR (DMSO-d₆, δ ppm): 3,65 (s, 3H), 4,15 (s, 2H), 7,25 (d, 2H), 7,51 (m, 5H), 7,87 (d, 2H).

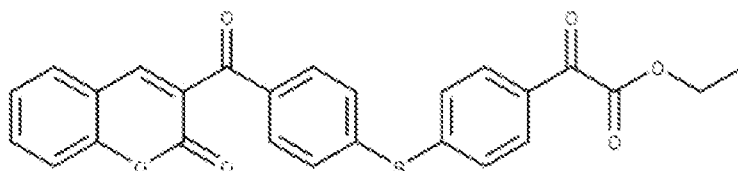
Passaggio c) Sintesi di



0,178 g (2,090 mmol) di piperidina sono stati aggiunti a una miscela di 6,00 g (20,953 mmol) del composto preparato nel passaggio precedente e 2,56 g (20,963 mmol) di salicilaldeide in 80 ml di etanolo. La miscela è stata mantenuta in agitazione per 1 ora a riflusso, quindi raffreddata a temperatura ambiente. Il prodotto di reazione è stato recuperato mediante filtrazione, ottenendo 6,63 g di un solido giallo (resa dell'88%).

¹H-NMR (DMSO-d₆, δ ppm): 7,23 (d, 2H), 7,42 (td, 1H), 7,47-7,58 (m, 6H), 7,73 (m, 1H), 7,83-7,88 (m, 3H), 8,40 (s, 1H).

Passaggio d)



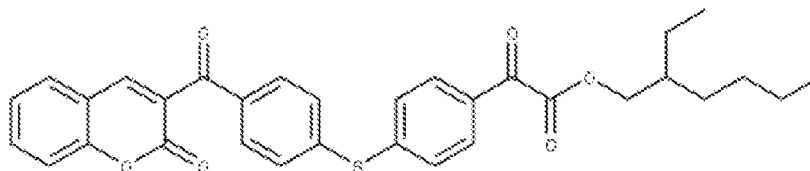
A una miscela raffreddata con ghiaccio di 5,00 g (13,951 mmol) del composto preparato nel passaggio precedente e 2,48 g (18,165 mmol) di cloroossoacetato di etile in 100 ml di diclorometano sono stati aggiunti 6,55 g (49,123 mmol) di cloruro di alluminio

anidro con cautela a porzioni. Dopo aver mantenuto in agitazione per 1,5 ore a temperatura ambiente, la reazione è stata versata in 200 ml di ghiaccio/acqua. La miscela è stata estratta con diclorometano e lo strato organico è stato separato, lavato ancora con acqua e con una soluzione salina satura, seccato su solfato di sodio anidro, filtrato e il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo il prodotto grezzo. Il prodotto grezzo è stato ripreso con 120 ml di etanolo e lavato a riflusso e con agitazione vigorosa per 30 minuti, quindi raffreddato a temperatura ambiente. Il prodotto di reazione è stato recuperato mediante filtrazione ottenendo 6,00 g di un solido giallo canarino (resa del 94%).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 1,33 (t, 3H), 4,41 (q, 2H), 7,43 (td, 1H), 7,48-7,60 (m, 5H), 7,75 (m, 1H), 7,88 (dd, 1H), 7,95-8,01 (m, 4H), 8,47 (s, 1H).

Esempio 5

Sintesi di

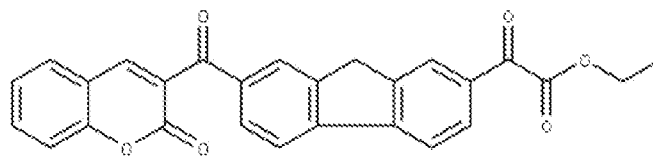


0,53 g (1,087 mmol) di acetilacetato di zirconio(IV) sono stati aggiunti in agitazione a una soluzione calda di 5,00 g (10,906 mmol) dell'Esempio 4 e 4,26 g (32,711 mmol) di 2-etil-1-esanolo in 40 ml di toluene. La miscela di reazione è stata mantenuta in agitazione a 110°C per 2 ore eliminando l'etanolo mediante distillazione. L'avanzamento della reazione è stato monitorato mediante TLC. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata lasciata raffreddare, diluita con acetato di etile e lavata in sequenza con 50 ml (x2) di acido cloridrico 3M, con acqua e con una soluzione salina satura, rispettivamente. Lo strato organico è stato separato, seccato su solfato di sodio anidro, filtrato e il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto, ottenendo il prodotto grezzo. Il prodotto grezzo è stato purificato mediante cristallizzazione da etanolo, ottenendo 5,09 g di un solido giallo canarino (resa dell'86%).

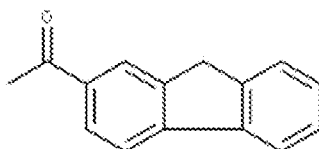
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 0,85 (m, 6H), 1,32 (m, 8H), 1,66 (m, 1H), 4,30 (d, 2H), 7,41 (td, 1H), 7,48-7,60 (m, 5H), 7,75 (m, 1H), 7,88 (dd, 1H), 7,93-8,00 (m, 4H), 8,47 (s, 1H).

Esempio 5

Sintesi di



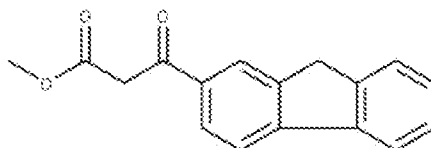
Passaggio a) Sintesi di



A una miscela raffreddata con ghiaccio di 5,00 g (30,081 mmol) di fluorene e 2,48 g (31,592 mmol) di cloruro di acetile in 50 ml di diclorometano sono stati aggiunti 4,41 g (33,073 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela a porzioni. Dopo aver mantenuto in agitazione per 1,5 ore a temperatura ambiente, la reazione è stata fatta raffreddare ancora e sono stati aggiunti ulteriori 0,118 g (1,503 mmol) di cloruro di acetile e 0,240 g (1,800 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela in sequenza. La reazione è stata quindi agitata a temperatura ambiente per altri 45 minuti e versata in 200 ml di ghiaccio/acqua. La miscela è stata estratta con diclorometano e lo strato organico è stato separato, lavato ancora con acqua e con una soluzione salina satura, seccato su solfato di sodio anidro, filtrato e il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto, ottenendo 6,25 g di un solido color bianco sporco (resa del 100%).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 2,63 (s, 3H), 4,01 (s, 2H), 7,41 (m, 2H), 7,64 (m, 1H), 8,00 (m, 3H), 8,17 (s, 1H).

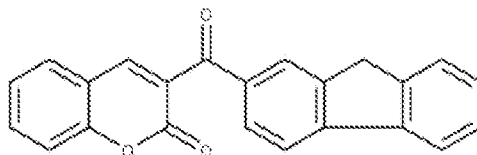
Passaggio b) Sintesi di



5,19 g (28,823 mmol) di metossido di sodio al 30% p/p in metanolo sono stati aggiunti lentamente a porzioni nel corso di 10 minuti in agitazione a 90°C a una miscela di 5,00 g (24,008 mmol) dell'Esempio 10 e 21,63 g (240,120 mmol) di carbonato dimetilico in 20,2 ml di toluene. La miscela è stata mantenuta in agitazione a 90°C per 1 ora, eliminando il metanolo mediante distillazione. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata lasciata raffreddare, versata in 200 ml di acido cloridrico 3M ed estratta con acetato di etile. Lo strato organico è stato lavato con acqua e con una soluzione salina satura, seccato su solfato di sodio anidro, filtrato e il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo 6,27 g di un olio giallo (resa del 98%).

¹H-NMR (DMSO-d₆, δ ppm): 3,68 (s, 3H), 4,02 (s, 2H), 4,26 (s, 2H), 7,43 (m, 2H), 7,65 (m, 1H), 8,01 (m, 3H), 8,18 (s, 1H).

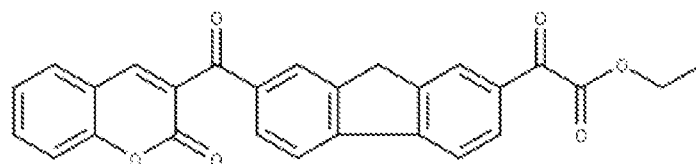
Passaggio c) Sintesi di



0,192 g (2,255 mmol) di piperidina sono stati aggiunti a una miscela di 6,00 g (22,531 mmol) dell'Esempio 11 e 2,75 g (22,519 mmol) di salicilaldeide in 120 ml di etanolo. La miscela è stata mantenuta in agitazione per 1 ora a riflusso, quindi raffreddata a temperatura ambiente. Il prodotto di reazione è stato recuperato mediante filtrazione ottenendo 5,96 g di un solido giallo canarino (resa del 78%).

¹H-NMR (DMSO-d₆, δ ppm): 4,02 (s, 2H), 7,40-7,48 (m, 3H), 7,51 (d, 1H), 7,66 (m, 1H), 7,75 (m, 1H), 7,88 (dd, 1H), 7,99-8,08 (m, 3H), 8,18 (s, 1H), 8,43 (s, 1H).

Passaggio d) Sintesi di

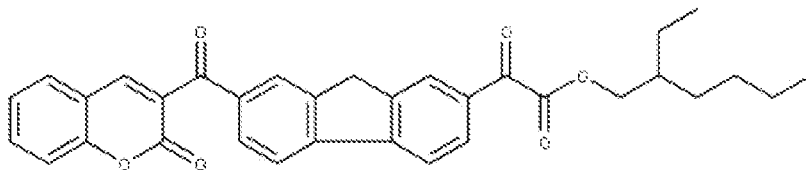


A una miscela raffreddata con ghiaccio di 5,00 g (14,777 mmol) dell'Esempio 12 e 2,62 g (19,190 mmol) di cloroossoacetato di etile in 100 ml di diclorometano sono stati aggiunti 6,94 g (52,047 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela a porzioni. Dopo aver mantenuto in agitazione per 1,5 ore a temperatura ambiente, la reazione è stata fatta raffreddare ancora e sono stati aggiunti ulteriori 0,404 g (2,959 mmol) di etil cloroossoacetato e 0,453 g (3,397 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela in sequenza. La reazione è stata quindi agitata a temperatura ambiente per un'altra ora e versata in 200 ml di ghiaccio/acqua. La miscela è stata estratta con diclorometano e lo strato organico è stato separato, lavato ancora con acqua e con una soluzione salina satura, seccato su solfato di sodio anidro, filtrato e il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto, ottenendo il prodotto grezzo. Il prodotto grezzo è stato ripreso con 70 ml di toluene e lavato a riflusso e con agitazione vigorosa per 30 minuti, quindi raffreddato a temperatura ambiente. Il prodotto di reazione è stato recuperato mediante filtrazione ottenendo 4,66 g di un solido giallo (resa del 72%).

¹H-NMR (DMSO-d₆, δ ppm): 1,37 (t, 3H), 4,15 (s, 2H), 4,48 (q, 2H), 7,45 (td, 1H), 7,53 (d, 1H), 7,75 (m, 1H), 7,88 (dd, 1H), 8,05 (m, 2H), 8,21-8,29 (m, 4H), 8,47 (s, 1H).

Esempio 6

Sintesi di

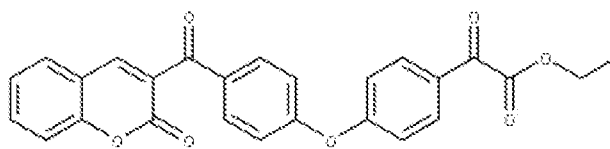


0,501 g (1,027 mmol) di acetilacetato di zirconio(IV) sono stati aggiunti in agitazione a una soluzione calda di 4,50 g (10,264 mmol) dell'Esempio 5 e 4,01 g (30,792 mmol) di 2-etil-1-esanolo in 35 ml di toluene. La miscela di reazione è stata mantenuta in agitazione a 110°C per 2,5 ore, eliminando l'etanolo mediante distillazione. L'avanzamento della reazione è stato monitorato mediante TLC. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata lasciata raffreddare, diluita con diclorometano e lavata in sequenza con 50 ml (x2) di acido cloridrico 3M, acqua e soluzione salina satura, rispettivamente. Lo strato organico è stato separato, seccato su solfato di sodio anidro, filtrato e il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo il prodotto grezzo. Il prodotto grezzo è stato ripreso con 100 ml di etanolo e lavato a riflusso e con agitazione vigorosa per 30 minuti, quindi raffreddato a temperatura ambiente. Il prodotto di reazione è stato recuperato mediante filtrazione ottenendo 4,45 g di un solido giallo (resa dell'83%).

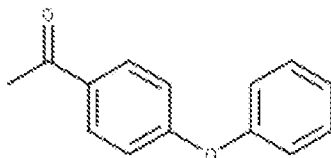
¹H-NMR (DMSO-d₆, δ ppm): 0,88 (m, 6H), 1,33 (m, 8H), 1,70 (m, 1H), 4,15 (s, 2H), 4,37 (d, 2H), 7,45 (td, 1H), 7,53 (d, 1H), 7,75 (m, 1H), 7,88 (dd, 1H), 8,05 (td, 2H), 8,22-8,30 (m, 4H), 8,47 (s, 1H).

Esempio 7

Sintesi di



Passaggio a) Sintesi di

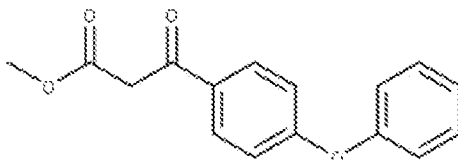


A una miscela raffreddata con ghiaccio di 5,00 g (29,375 mmol) di etere difenilico e 2,42 g (30,828 mmol) di cloruro di acetile in 50 ml di diclorometano sono stati aggiunti 4,31 g (32,323 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela a porzioni. Dopo aver mantenuto in agitazione per 1,5 ore a temperatura ambiente, la reazione è stata versata

in 200 ml di ghiaccio/acqua. La miscela è stata estratta con diclorometano e lo strato organico è stato separato, lavato ancora con acqua e con una soluzione salina satura, seccato su solfato di sodio anidro, filtrato e il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo 6,12 g di un solido bianco (resa del 98%).

5 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 2,55 (s, 3H), 7,05 (d, 2H), 7,12 (d, 2H), 7,25 (t, 1H), 7,47 (t, 2H), 7,99 (d, 2H).

Passaggio b) Sintesi di

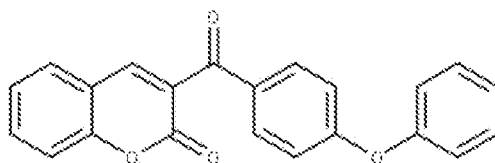


10 5,09 g (28,267 mmol) di metossido di sodio al 30% p/p in metanolo sono stati aggiunti lentamente a porzioni nel corso di 10 minuti in agitazione a 90°C a una miscela di 5,00 g (23,557 mmol) dell'Esempio 15 e 21,22 g (235,568 mmol) di carbonato dimetilico in 19,8 ml di toluene. La miscela è stata mantenuta in agitazione a 90°C per 1 ora eliminando il metanolo mediante distillazione. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata lasciata raffreddare, versata in 200 ml di acido cloridrico 3M ed estratta con acetato di etile. Lo strato organico è stato lavato con acqua e con una soluzione salina satura, seccato su solfato di sodio anidro, filtrato e il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo 6,34 g di un olio giallo (resa del 100%).

15

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 3,66 (s, 3H), 4,16 (s, 2H), 7,05 (d, 2H), 7,13 (d, 2H), 7,28 (t, 1H), 7,47 (t, 2H), 7,99 (d, 2H).

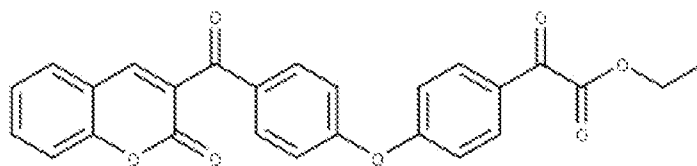
20 Passaggio c) Sintesi di



25 0,189 g (2,220 mmol) di piperidina sono stati aggiunti a una miscela di 6,00 g (22,199 mmol) dell'Esempio 16 e 2,71 g (22,191 mmol) di salicilaldeide in 80 ml di etanolo. La miscela è stata mantenuta in agitazione per 1 ora a refluxo, quindi raffreddata a temperatura ambiente. Il prodotto di reazione è stato recuperato mediante filtrazione, ottenendo 6,74 g di un solido bianco (resa dell'89%).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 7,05 (d, 2H), 7,15 (d, 2H), 7,28 (t, 1H), 7,42-7,51 (m, 4H), 7,72 (m, 1H), 7,85 (dd, 1H), 7,99 (d, 2H), 8,40 (s, 1H).

Passaggio d) Sintesi di

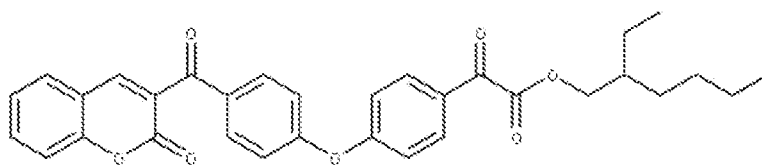


A una miscela raffreddata con ghiaccio di 5,00 g (14,605 mmol) dell'Esempio 17 e 2,59 g (18,970 mmol) di cloroossoacetato di etile in 100 ml di diclorometano sono stati aggiunti 6,85 g (51,372 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela a porzioni. Dopo aver mantenuto in agitazione per 1,5 ore a temperatura ambiente, la reazione è stata versata in 200 ml di ghiaccio/acqua. La miscela è stata estratta con diclorometano e lo strato organico è stato separato, lavato ancora con acqua e con una soluzione salina satura, seccato su solfato di sodio anidro, filtrato e il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo il prodotto grezzo. Il prodotto grezzo è stato ripreso con 100 ml di etanolo e lavato a riflusso e con agitazione vigorosa per 30 minuti, quindi raffreddato a temperatura ambiente. Il prodotto di reazione è stato recuperato mediante filtrazione ottenendo 5,96 g di un solido bianco (resa del 92%).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 1,34 (t, 3H), 4,42 (q, 2H), 7,28 (m, 4H), 7,44 (td, 1H), 7,50 (d, 1H), 7,75 (m, 1H), 7,88 (dd, 1H), 8,06 (m, 4H), 8,44 (s, 1H).

Esempio 8

Sintesi di



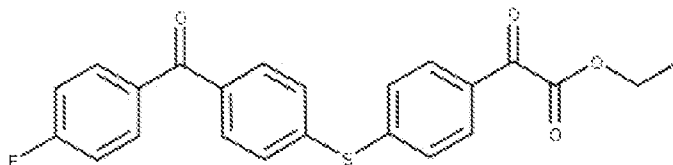
0,646 g (1,325 mmol) di acetilacetato di zirconio(IV) sono stati aggiunti in agitazione a una soluzione calda di 5,86 g (13,245 mmol) dell'Esempio 7 e 5,17 g (39,699 mmol) di 2-etil-1-esanolo in 46 ml di toluene. La miscela di reazione è stata mantenuta in agitazione a 110°C per 2 ore eliminando l'etanolo mediante distillazione. L'avanzamento della reazione è stato monitorato mediante TLC. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata lasciata raffreddare, diluita con acetato di etile e lavata in sequenza con 50 ml (x2) di acido cloridrico 3M, con acqua e con una soluzione salina satura, rispettivamente. Lo strato organico è stato separato, seccato su solfato di sodio anidro, filtrato e il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo il prodotto grezzo. Il prodotto grezzo è stato purificato mediante cristallizzazione da etanolo ottenendo 5,63 g di un solido bianco (resa dell'81%).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 0,86 (m, 6H), 1,33 (m, 8H), 1,70 (m, 1H), 4,30 (d, 2H), 7,28 (m, 4H), 7,44 (td, 1H), 7,51 (d, 1H), 7,75 (m, 1H), 7,88 (dd, 1H), 8,06 (m, 4H),

8,44 (s, 1H).

Esempio 9

Sintesi di

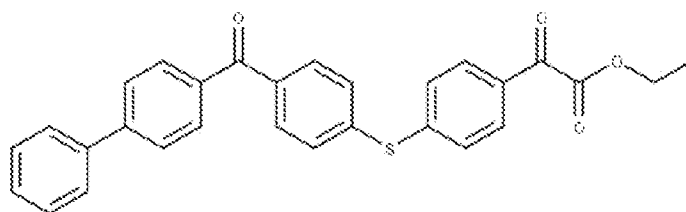


- 5 A una miscela raffreddata con ghiaccio di 5,00 g (26,843 mmol) di difenilsolfuro e 4,47 g (28,191 mmol) di cloruro di 4-fluorobenzoile in 60 ml di diclorometano sono stati aggiunti 3,94 g (29,549 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela a porzioni. Dopo aver mantenuto in agitazione per 1,5 ore a temperatura ambiente, la reazione è stata fatta raffreddare ancora e sono stati aggiunti 5,50 g (40,284 mmol) di cloroossoacetato
- 10 di etile e 6,26 g (46,948 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela in sequenza. Dopo aver mantenuto in agitazione per 1,5 ore a temperatura ambiente, la reazione è stata fatta raffreddare ancora e sono stati aggiunti ulteriori 3,57 g (26,774 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela. La reazione è stata quindi agitata a temperatura ambiente per altri 30 minuti e versata in 200 ml di ghiaccio/acqua. La miscela è stata
- 15 estratta con diclorometano e lo strato organico è stato separato, lavato ancora con acqua e con una soluzione salina satura, seccato su solfato di sodio anidro, filtrato e il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo il prodotto grezzo. Il prodotto grezzo è stato ripreso con 110 ml di etanolo e lavato a riflusso e con agitazione vigorosa per 30 minuti, quindi raffreddato a temperatura ambiente. Il prodotto di reazione è stato
- 20 recuperato mediante filtrazione ottenendo 9,80 g di un solido bianco (resa dell'89%).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 1,33 (t, 3H), 4,42 (q, 2H), 7,40 (t, 2H), 7,52 (d, 2H), 7,64 (d, 2H), 7,78 (d, 2H), 7,85 (m, 2H), 7,95 (d, 2H).

Esempio 10

Sintesi di



25

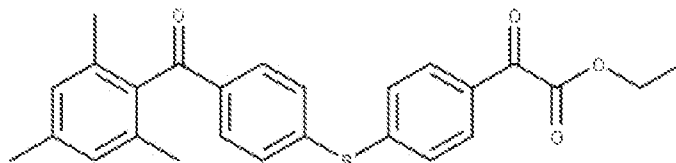
A una miscela raffreddata con ghiaccio di 5,00 g (26,843 mmol) di difenilsolfuro e 6,11 g (28,201 mmol) di bifenil-4-carbonil cloruro in 60 ml di diclorometano, 3,94 g (29,549 mmol) di cloruro di alluminio anidro sono stati aggiunti con cautela a porzioni. Dopo aver mantenuto in agitazione per 1,5 ore a temperatura ambiente, la reazione è

stata fatta raffreddare ancora e sono stati aggiunti ulteriori 0,29 g (1,339 mmol) di bifenil-4-carbonil cloruro e 0,21 g (1,575 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela in sequenza. Dopo aver agitato a temperatura ambiente per 30 minuti, la reazione è stata fatta raffreddare ancora e sono stati aggiunti 4,76 g (34,864 mmol) di cloroossoacetato di etile e 8,23 g (61,722 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela in sequenza. Dopo aver agitato a temperatura ambiente per 1,5 ore, la reazione è stata versata in 200 ml di ghiaccio/acqua. La miscela è stata estratta con diclorometano e lo strato organico è stato separato, lavato ancora con acqua e con una soluzione salina satura, seccato su solfato di sodio anidro, filtrato e il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto, ottenendo il prodotto grezzo. Il prodotto grezzo è stato ripreso con 110 ml di etanolo e lavato a riflusso e con agitazione vigorosa per 30 minuti, quindi raffreddato a temperatura ambiente. Il prodotto di reazione è stato recuperato mediante filtrazione e il solido è stato purificato mediante cristallizzazione da toluene ottenendo 8,90 g di un solido bianco (resa del 71%).

¹H-NMR (DMSO-d₆, δ ppm): 1,33 (t, 3H), 4,42 (q, 2H), 7,43-57 (m, 5H), 7,66 (d, 2H), 7,78 (d, 2H) 7,83-7,88 (m, 6H), 7,96 (d, 2H).

Esempio 11

Sintesi di



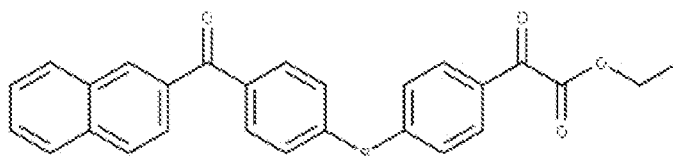
A una miscela raffreddata con ghiaccio di 5,00 g (26,843 mmol) di difenilsolfuro e 5,15 g (28,196 mmol) di 2,4,6-trimetilbenzoilcloruro in 60 ml di diclorometano, 3,94 g (29,549 mmol) di cloruro di alluminio anidro sono stati aggiunti con cautela a porzioni. Dopo aver mantenuto in agitazione per 2 ore a temperatura ambiente, la reazione è stata fatta raffreddare ancora e sono stati aggiunti ulteriori 0,49 g (2,683 mmol) di 2,4,6-trimetilbenzoilcloruro e 0,54 g (4,050 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela in sequenza. Dopo aver mantenuto in agitazione per 1,5 ore a temperatura ambiente, la reazione è stata fatta raffreddare ancora e sono stati aggiunti ulteriori 0,49 g (2,683 mmol) di 2,4,6-trimetilbenzoilcloruro e 0,54 g (4,050 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela in sequenza. Dopo aver agitato a temperatura ambiente per 2 ore, la reazione è stata scaldata a riflusso e agitata per altri 45 minuti, quindi raffreddata ancora e sono stati aggiunti 4,76 g (34,864 mmol) di cloroossoacetato di etile e 8,23 g (61,722 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela in sequenza. Dopo aver agitato a

temperatura ambiente per 1,5 ore, la reazione è stata versata in 200 ml di ghiaccio/acqua. La miscela è stata estratta con diclorometano e lo strato organico è stato separato, lavato ancora con acqua e con una soluzione salina satura, seccato su solfato di sodio anidro, filtrato e il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo il prodotto grezzo. Il prodotto grezzo è stato purificato mediante cromatografia flash su colonna di gel di silice (toluene/acetato di etile 97,5:2,5) ottenendo 7,12 g di un olio giallo (resa del 61%).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 1,33 (t, 3H), 2,00 (s, 6H), 2,30 (s, 3H), 4,40 (q, 2H), 6,96 (s, 2H), 7,51-7,58 (m, 4H), 7,70 (d, 2H), 7,96 (d, 2H).

Esempio 12

Sintesi di

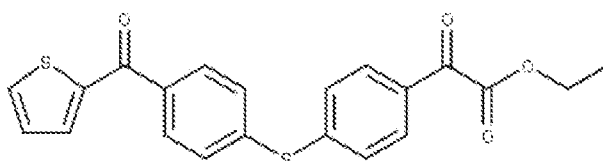


A una miscela raffreddata con ghiaccio di 5,00 g (26,843 mmol) di difenilsolfuro e 5,37 g (28,170 mmol) di 2-benzoilcloruro in 60 ml di diclorometano sono stati aggiunti 3,94 g (29,549 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela a porzioni. Dopo aver mantenuto in agitazione per 1,5 ore a temperatura ambiente, la reazione è stata fatta raffreddare ancora e sono stati aggiunti 4,76 g (34,864 mmol) di cloroossoacetato di etile e 8,23 g (61,722 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela in sequenza. Dopo aver mantenuto in agitazione per 1,5 ore a temperatura ambiente, la reazione è stata versata in 200 ml di ghiaccio/acqua. La miscela è stata estratta con diclorometano e lo strato organico è stato separato, lavato ancora con acqua e con una soluzione salina satura, seccato su solfato di sodio anidro, filtrato e il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo il prodotto grezzo. Il prodotto grezzo è stato purificato mediante cristallizzazione da 230 ml di etanolo, ottenendo 10,25 g di un solido bianco (resa dell'87%).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 1,33 (t, 3H), 4,42 (q, 2H), 7,53 (d, 2H), 7,60-7,73 (m, 4H), 7,88 (m, 3H), 7,95 (d, 2H), 8,03-8,14 (m, 3H), 8,36 (d, 1H).

Esempio 13

Sintesi di

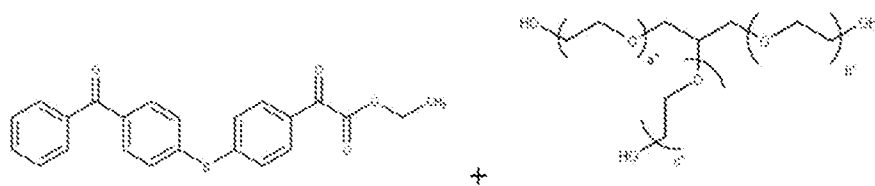


A una miscela raffreddata con ghiaccio di 5,00 g (26,843 mmol) di difenilsolfuro e 4,13 g (28,174 mmol) di cloruro di tiofen-2-carbonile in 60 ml di diclorometano sono stati aggiunti 3,94 g (29,549 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela a porzioni. Dopo aver mantenuto in agitazione per 1,5 ore a temperatura ambiente, la reazione è stata fatta raffreddare ancora e sono stati aggiunti 4,76 g (34,864 mmol) di cloroossoacetato di etile e 8,23 g (61,722 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela in sequenza. Dopo aver mantenuto in agitazione per 1,5 ore a temperatura ambiente, la reazione è stata versata in 200 ml di ghiaccio/acqua. La miscela è stata estratta con diclorometano e lo strato organico è stato separato, lavato ancora con acqua e con una soluzione salina satura, seccato su solfato di sodio anidro, filtrato e il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo il prodotto grezzo. Il prodotto grezzo è stato purificato mediante cristallizzazione da etanolo ottenendo 9,14 g di un solido color bianco sporco (resa dell'86%).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 1,33 (t, 3H), 4,26 (q, 2H), 7,31 (m, 1H), 7,51 (d, 2H), 7,65 (d, 2H), 7,78 (dd, 1H), 7,90 (d, 2H), 7,97 (d, 2H), 8,15 (dd, 1H).

Esempio 14

Prodotto di reazione di



Esempio 1

Aionico GL/609

0,375 g (0,769 mmol) di acetilacetato di zirconio(IV) sono stati aggiunti in agitazione a una soluzione calda di 3,00 g (7,683 mmol) dell'Esempio 1 e 1,41 g (numero di idrossili 370 mg di KOH/g) di Aionico GL/609 (acquistato da Lamberti SpA) in 30 ml di toluene. La miscela di reazione è stata quindi agitata a 105-110°C per 2 ore, eliminando l'etanolo mediante distillazione. L'avanzamento della reazione è stato monitorato mediante TLC (toluene/acetato di etile 95:5). Sono stati quindi aggiunti ulteriori 0,061 g di Aionico GL/609 e 0,187 g (0,383 mmol) di acetilacetato di zirconio(IV), e la miscela di reazione è stata mantenuta in agitazione a 105-110°C per ulteriori 2,5 ore, eliminando l'etanolo mediante distillazione. Sono stati quindi aggiunti ulteriori 0,061 g di Aionico GL/609 e 0,187 g (0,383 mmol) di acetilacetato di zirconio(IV), e la miscela di reazione è stata mantenuta in agitazione a 105-110°C per altre 4 ore, eliminando l'etanolo mediante distillazione. Dopo il completamento della reazione, la miscela è stata lasciata raffreddare, diluita con acetato di etile e lavata in sequenza con 50 ml (x2) di acido

Essendo l'Esempio 15 una miscela di prodotti differenti, l'¹H-NMR è stata calcolata dando al segnale a 7,96-8,12 ppm il valore di 2.

5

Prodotto di reazione di



Poliolo 3380

10

15

20

25

Essendo l'Esempio 16 una miscela di prodotti differenti, l'¹H-NMR è stata calcolata dando al segnale a 0,5-0,91 ppm il valore di 3.

5

Prodotto di reazione di



10

15

Essendo l'Esempio 18 una miscela di prodotti differenti, l'¹H-NMR è stata calcolata dando al segnale a 0,55-0,95 ppm il valore di 3.

¹H-NMR (DMSO-d₆, δ ppm): 0,55-0,95 (m, 3H), 1,15-1,50 (m, 2H), 1,64 (m, 11,28H), 3,00-3,80 (m, 34,24 h), 4,32-4,65 (m, 3,76H), 7,19-7,40 (m, 3,76H), 7,48-7,78 (m, 11,28H), 7,78-8,05 (m, 3,76H), 8,09-8,23 (m, 1,88H).

Esempio comparativo

Sintesi di



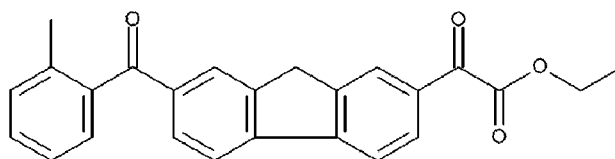
(descritto come Composto 1b in US 2019/0155153 pagina 22)

A una miscela raffreddata con ghiaccio di 5,00 g (30,081 mmol) di fluorene e 4,88 g (31,567 mmol) di o-toluil cloruro in 60 ml di diclorometano, sono stati aggiunti 4,41 g (33,073 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela a porzioni. Dopo aver mantenuto in agitazione per 1,5 ore a temperatura ambiente, la reazione è stata fatta raffreddare ancora e sono stati aggiunti 5,34 g (39,112 mmol) di cloroossoacetato di etile e 6,10 g (45,748 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela in sequenza. Dopo aver mantenuto in agitazione per 1,5 ore a temperatura ambiente, la reazione è stata fatta raffreddare ancora e sono stati aggiunti ulteriori 0,82 g (6,006 mmol) di cloroossoacetato di etile e 0,92 g (6,900 mmol) di cloruro di alluminio anidro con cautela in sequenza. La reazione è stata quindi agitata a temperatura ambiente per altre 1,5 ore e versata in 200 ml di ghiaccio/acqua. La miscela è stata estratta con diclorometano e lo strato organico è stato separato, lavato ancora con acqua e con una soluzione salina satura, seccato su solfato di sodio anidro, filtrato e il solvente è stato rimosso mediante distillazione sottovuoto ottenendo il prodotto grezzo. Il prodotto grezzo è stato purificato mediante cristallizzazione da etanolo, ottenendo 7,73 g di un solido color bianco sporco (resa del 67%).

¹H-NMR (DMSO-d₆, δ ppm): 1,36 (t, 3H), 2,26 (s, 3H), 4,14 (s, 2H), 4,46 (q, 2H), 7,34-7,41 (m, 3H), 7,45-7,52 (m, 1H), 7,81 (dd, 1H), 7,97 (d, 1H), 8,05 (dd, 1H), 8,20-8,25 (m, 3H).

Test comparativi

I fotoiniziatori (PI) dell'invenzione sono stati confrontati con il Composto 1b di US2019/0155153 pagina 22 (COMP-1) di formula



Esempio 19

Reticolazione in profondità in inchiostro ciano per stampa offset sotto una lampada a mercurio e una lampada a LED a 395 nm

- 5 Le formulazioni in esame sono state preparate sciogliendo i fotoiniziatori a una concentrazione del 3% in peso (wt) in un inchiostro ciano per stampa offset industriale. Il coiniziatore (Esacure A198) è stato aggiunto alle composizioni nella stessa quantità (3% in peso). Le formulazioni in esame sono state omogeneizzate con un agitatore meccanico per 1 ora a 50°C ed applicate su un cartoncino bianco a 1,5 micron di
- 10 spessore utilizzando l'attrezzatura dell'IGT Reprotester.

Le formulazioni sono state reticolate utilizzando:

- a) una lampada a mercurio (120 W/cm) a una distanza di 8 cm (Tabella 1)
- b) una lampada a LED a 395 nm (4 W/cm²) a una distanza di 8 cm (Tabella 2)

- 15 Il test di reticolazione in profondità è una misurazione della reticolazione completa dell'inchiostro ottenuta a una velocità definita e controllata mediante "test di pressione di torsione del pollice". Una velocità più elevata corrisponde a una reattività superiore.

I risultati vengono mostrati nella Tabella 1 e nella Tabella 2:

Tabella 1

Fotoiniziatore	Reticolazione in profondità (m/min)
ESEMPIO 1	95
ESEMPIO 2	54
ESEMPIO 8	53
COMP-1 *	48

* Comparativo

Tabella 2

Fotoiniziatore	Reticolazione in profondità (m/min)
ESEMPIO 1	15
ESEMPIO 8	22
COMP-1 *	<10

* Comparativo

Questi test confermano che i composti di formula (I) sono più efficaci rispetto al fotoiniziatore dello stato dell'arte.

Esempio 20

Assenza di viscosità in formulazione limpida

Le composizioni fotopolimerizzabili per il test sono state preparate sciogliendo i fotoiniziatori a una concentrazione del 3% in peso ciascuno in una soluzione di Photomer 6577 (uretano acrilato aromatico 10 F) al 50%, Photomer 4335 (PETIA) al 15%, Photomer 4666 (DPHA) al 15%, Photomer 4172 (PPTTA) al 20%. Il coiniziatore (Esacure A198) è stato aggiunto alle composizioni nella stessa quantità (3% in peso).

La composizione fotopolimerizzabile viene distribuita con uno spessore di 12 micron su un cartone verniciato utilizzando un applicatore a spirale. Viene quindi sottoposto a fotopolimerizzazione utilizzando una lampada a LED a 395 nm a 16 W/cm² a una distanza di 0,5 cm.

I risultati vengono espressi in metri al minuto come velocità massima a cui viene raggiunta l'assenza di viscosità. (Tabella 3)

Tabella 3

Fotoiniziatore	Assenza di viscosità (m/min)
ESEMPIO 1	22
ESEMPIO 8	25
ESEMPIO 13	26
COMP-1*	15

*Comparativo

Esempio 21

Indice di ingiallimento

L'ingiallimento è stato misurato come indice di ingiallimento (YI) utilizzando una guida di colore BYK 45/0. I campioni per il test sono stati preparati come segue: una formulazione contenente i fotoiniziatori al 3% in peso, il coiniziatore (Esacure A198) al 3% in peso, Photomer 6577 al 50% in peso, Photomer 4335 al 15% in peso, Photomer 4666 al 15% in peso, Photomer 4172 al 20% in peso è stata mantenuta in agitazione per 1 ora a 60°C, distribuita con uno spessore di 12 micron su un cartone verniciato utilizzando un applicatore a spirale e fatta reticolare con una lampada a mercurio (120 W/cm) alla velocità massima a cui viene raggiunta l'assenza di viscosità. Viene quindi misurato l'ingiallimento come indice di ingiallimento (YI), i risultati vengono mostrati nella

Tabella 4.

Tabella 4

Fotoiniziatore	Indice di ingiallimento
ESEMPIO 1	8,52

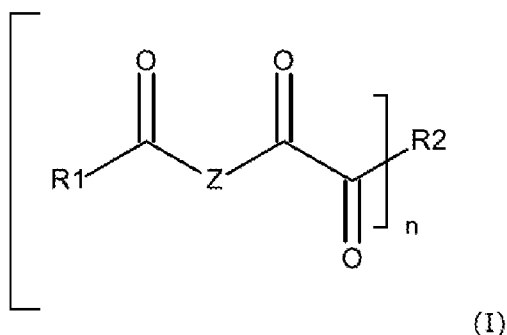
ESEMPIO 3	7,16
ESEMPIO 18	9,12
COMP-1 *	11,63

* Comparativo

Tutti questi test confermano che i composti di formula (I) sono più reattivi sotto la lampada a mercurio e la lampada a LED rispetto a quello dello stato dell'arte e sorprendentemente la buona reattività non è accompagnata da un elevato ingiallimento dopo la reticolazione.

RIVENDICAZIONI

1. Composto di formula (I)



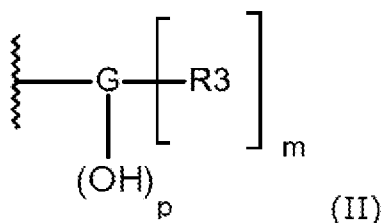
5 in cui

R1 viene scelto tra arile ed eteroarile, ciascuno essendo facoltativamente sostituito con uno o più sostituenti scelti tra:

alogeno, C1-C20 alchile sostituito o non sostituito, C5-C7 cicloalchile, C3-C12 alchenile, -O(C3-C12 alchenile), -S(C3-C12 alchenile), arile, C1-C20 alcossi sostituito o non sostituito, C1-C50 alchile che è interrotto da uno o più ossigeni, C5-C7 cicloalcossi, arilossi, C1-C20 alchiltio sostituito o non sostituito, ariltio, (C1-C12alchil)₂ammino sostituito o non sostituito, (C5-C7cicloalchil)₂ammino, morfolino, piperidino, piperazino ed N(C1-C12alchil)piperazino;

n è da 1 a 8;

15 R2 viene scelto tra C1-C12 alcossi; C1-C50 alchile che è interrotto da uno o più ossigeni; e un gruppo di formula (II)



in cui

G è il residuo di polioli monomerici, oligomerici o polimerici facoltativamente etossilati e/o propossilati G-(OH)_{m+n+p};

m e p sono, ciascuno indipendentemente, da 0 a 7;

n è da 1 a 8;

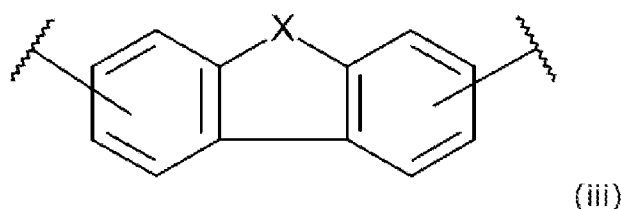
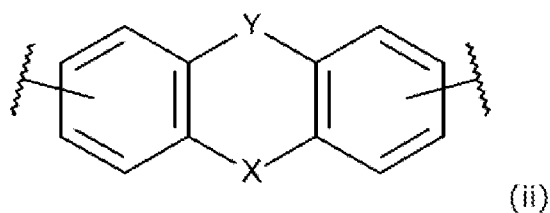
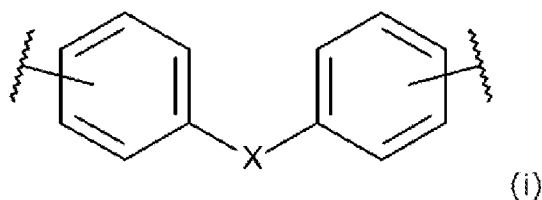
m+n+p è da 2 a 8;

a condizione che quando R2 è un C1-C12 alcossi o un C1-C50 alchile che è interrotto da uno o più ossigeni, allora n sia 1;

R3 viene scelto tra $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})$ e $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})$;

la linea ondulata mostra il legame di collegamento al composto di formula (I);

Z viene scelto tra (i), (ii) e (iii)



5 in cui

X viene scelto tra O, S e $\text{C}(\text{R}_4)(\text{R}_5)$;

Y viene scelto tra O, S, $\text{C}(\text{R}_4)(\text{R}_5)$ e NR_6 ;

R4 e R5, ciascuno indipendentemente, vengono scelti tra H, C1-C12 alchile, OH e C1-C10 alcossi;

10 R6 viene scelto tra H e C1-C8alchile;

e la linea ondulata mostra i legami di collegamento ai gruppi cheto di formula (I);

a condizione che quando Z è (iii) e X è $\text{C}(\text{R}_4)(\text{R}_5)$, allora R1 sia un eteroarile scelto tra una cumarina facoltativamente sostituita o una benzocumarina.

15 2. Composto della rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che $\text{G}-(\text{OH})_{m+n+p}$ viene scelto tra un poliolo monomerico, un poliolo oligomerico e loro miscele, che possono essere facoltativamente etossilati o propossilati.

3. Composto delle rivendicazioni 1 o 2, caratterizzato dal fatto che

- $m+n+p$ è da 2 a 8, e più preferibilmente da 3 a 6;

- m è da 0 a 6 e più preferibilmente da 0 a 4;

20 - n è da 1 a 6 e più preferibilmente da 1 a 4; e

- p è da 0 a 6 e più preferibilmente da 0 a 3.

4. Composto della rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che n è 1 ed R2 è C1-

C12 alcossi.

5. Composto di una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 4, caratterizzato dal fatto che Z è (i) e X è S o O, preferibilmente S.

6. Composizione fotopolimerizzabile comprendente:

5 a) dal 50% al 99,9%, preferibilmente dal 70% al 98,9% in peso, sulla base del contenuto totale della composizione di almeno un composto etilenicamente insaturo;

b) dallo 0,1% al 35%, preferibilmente dallo 0,1% al 20%, e più preferibilmente dallo 0,2% al 15% in peso, sulla base del contenuto totale della composizione, di almeno un composto di formula (I) o di un suo sale o di un suo solvato, come definito in una
10 qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 3; e

c) dallo 0% al 20% in peso, preferibilmente dallo 0% al 15%, e più preferibilmente dallo 0,2% al 15% in peso, sulla base del contenuto totale della composizione, di un acceleratore e/o di un coiniziatore.

7. Composizione fotoreticolabile della rivendicazione 6, comprendente inoltre uno
15 o più dei componenti seguenti:

d) dallo 0,01% al 15% in peso, in base al contenuto totale della composizione, di uno o più fotosensibilizzatori; e/o

e) dallo 0,5% al 15% in peso, in base al contenuto totale della composizione, di uno o più ulteriori fotoiniziatori.

8. Procedimento per la fotoreticolazione di composizioni, rivestimenti, adesivi ed inchiostri fotopolimerizzabili, il quale procedimento comprende:

(i) fornire una composizione fotopolimerizzabile come definita in una qualsiasi delle rivendicazioni 6 o 7;

(ii) rivestire o stampare la suddetta composizione fotopolimerizzabile su un
25 substrato; e

(iii) sottoporre a fotopolimerizzazione la suddetta composizione utilizzata come rivestimento o stampata sul suddetto substrato con una sorgente di luce.

9. Procedimento per la stampa tridimensionale che comprende il fornire una composizione fotopolimerizzabile come definita in una qualsiasi delle rivendicazioni 6 o
30 7 e il sottoporre a fotoreticolazione la suddetta composizione con una sorgente di luce.

10. Procedimento delle rivendicazioni 8 o 9, caratterizzato dal fatto che la suddetta sorgente di luce comprende la luce UV in almeno uno degli intervalli degli UVA, degli UVB e degli UVC.

11. Procedimento di una qualsiasi delle rivendicazioni da 8 a 11, caratterizzato
35 dal fatto che la suddetta sorgente di luce è una sorgente LED che emette nell'intervallo

da 350 a 420 nm.

12. Procedimento di una qualsiasi delle rivendicazioni 8, 10 o 11, comprendente inoltre la fase di applicare la suddetta composizione fotopolimerizzabile a un substrato prima di sottoporlo a fotopolimerizzazione.

5 13. Articolo di produzione ottenuto secondo il procedimento di una qualsiasi delle rivendicazioni da 8 a 12 o mediante stampa tridimensionale di una composizione di una qualsiasi delle rivendicazioni 6 o 7.