



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 337 691**

51 Int. Cl.:

C07C 49/84 (2006.01)

C07C 45/46 (2006.01)

C07C 45/64 (2006.01)

C07C 45/81 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04791220 .9**

96 Fecha de presentación : **14.10.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1692088**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.08.2006**

54

Título: **Fotoiniciador sólido blanco en forma de polvo y su preparación.**

30

Prioridad: **27.10.2003 IT VA03A0040**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.04.2010

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.04.2010

73

Titular/es: **LAMBERTI S.p.A.**
Via Piave, 18
21041 Albizzate, IT

72

Inventor/es: **Norcini, Gabriele;**
Romagnano, Stefano;
Visconti, Marco y
Li Bassi, Giuseppe

74

Agente: **Martín Santos, Victoria Sofía**

ES 2 337 691 T3

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

DESCRIPCIÓN

Fotoiniciador sólido blanco en forma de polvo y su preparación.

5 **Campo técnico**

Esta invención se refiere a un fotoiniciador sólido blanco en forma de polvo que consiste en 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona (Compuesto 1) y a su procedimiento de preparación.

10 El Compuesto 1 obtenido mediante el procedimiento de la invención es particularmente reactivo como fotoiniciador en sistemas fotopolimerizables y es fácil y completamente soluble en dichos sistemas en las cantidades útiles para la fotopolimerización.

15 **Técnica anterior**

Los sistemas fotopolimerizables conocidos contienen un fotoiniciador que posee en la molécula un grupo funcional que, por excitación electromagnética, generalmente por radiación UV, produce radicales capaces de polimerizar el sistema.

20 En el documento EP 3002 A se describen numerosas alfa-hidroxicetonas junto con sus usos como fotoiniciadores; particularmente en el Ejemplo 5 se describe el uso como fotoiniciador de 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona (compuesto N° 21) obtenido en forma de cera y con un punto de ebullición de 220°C a 6,7 Pa (0,05 mmHg).

25

Descripción de la invención

30 Se ha encontrado ahora que la 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona obtenida como un sólido blanco en forma de polvo es fácil de manipular y completamente soluble en las cantidades útiles para la fotopolimerización en los sistemas fotopolimerizables que la contienen como fotoiniciador.

35 Por lo tanto, un objeto fundamental de la presente invención es el fotoiniciador sólido blanco, en forma de polvo, que consiste en 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona (Compuesto 1) y que tiene un punto de fusión entre 96° y 99°C, producto no descrito previamente en la bibliografía.

40 El producto de la invención es particularmente interesante cuando se usa como fotoiniciador en formulaciones de tipo transparente o pigmentadas, ya que permite obtener velocidades de fotoreticulación muy buenas, notablemente mayores que con los productos análogos usados normalmente y disponibles en el mercado; además proporciona una buena estabilidad de color a los sistemas transparentes fotopolimerizados.

Dichas características hacen al producto de la invención particularmente innovador y deseable para el uso industrial debido a la alta velocidad lineal que permite alcanzar.

45 Otro objeto de la presente invención es el procedimiento para la preparación de 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona como un sólido blanco en forma de polvo (Compuesto 1) que incluye las siguientes etapas:

50 a) reacción de Friedel Crafts de difenil éter con un agente de acilación seleccionado entre bromuro de alfa-bromoisobutirilo y cloruro de alfa-cloroisobutirilo, catalizada por ácidos de Lewis;

55 b) reacción de 2-bromo-1-{4-[4-(2-bromo-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona (o de 2-cloro-1-{4-[4-(2-cloro-2-metilpropionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona) obtenida en la etapa a) con bases hidratadas, a una temperatura comprendida entre 10°C y 50°C, preferiblemente entre 15°C y 40°C para dar 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona disuelta en el disolvente;

c) cristalización del producto obtenido de esta manera.

60 La reacción de Friedel Crafts de la etapa a) se realiza preparando una solución de agente de acilación y difenil éter, en una proporción molar comprendida entre 2,0 y 2,2, en diclorometano u otro disolvente, a modo de ejemplo, clorobenceno y añadiendo después el ácido de Lewis, preferiblemente AlCl₃, en porciones a la solución, manteniendo la temperatura entre -20°C y 20°C, preferiblemente entre -5°C y 5°C.

65 La reacción de Friedel Crafts de la etapa a) normalmente incluye una fase de inactivación final, en la que la mezcla de reacción se vierte en una solución de agua ácida diluida, la separación de las fases y el lavado de la fase orgánica (donde el producto de reacción está disuelto) con agua o salmuera; pudiendo usarse dicha fase orgánica tal cual en la etapa b) o después de la evaporación del disolvente.

La mezcla de reacción de la etapa b) puede ser indiferentemente monofásica o bifásica de acuerdo con el disolvente usado; siempre y cuando la mezcla de reacción sea bifásica, es preferible añadir un catalizador de transferencia de fase tal como cloruro de benciltrietilamonio (BTEAC).

En las formas de realización preferidas de la invención, el disolvente de la etapa a) se evapora antes de proceder a la etapa b) y el producto de reacción de la etapa a) se disuelve en un alcohol alifático miscible con agua, particularmente en isopropanol.

La base hidratada usada habitualmente en la etapa b) se selecciona entre NaOH, KOH o Ba (OH)₂ en solución acuosa al 20-50% p/p; preferiblemente la base hidratada es NaOH.

De acuerdo con un aspecto fundamental del procedimiento de acuerdo con la invención, el Compuesto 1 se obtiene directamente por cristalización a partir de la mezcla de reacción.

La cristalización tiene lugar en el disolvente en el que se disuelve la 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona después de la etapa b) por destilación parcial del disolvente y refrigeración o por evaporación parcial de disolvente y dilución con disolventes lipófilos tales como éter de petróleo o hexano.

El Compuesto 1 puede obtenerse también por precipitación, filtración y secado añadiendo al residuo obtenido después de la evaporación del disolvente al final de la etapa b) uno o más disolventes seleccionados entre: acetato de etilo y tolueno ambos tal cual o en una mezcla con éter de petróleo; isopropanol, n-propanol, alcohol etílico o mezclas de los mismos, opcionalmente mezclados con agua, alcohol n-butílico, alcohol isobutílico y alcohol t-butílico.

En las formas de realización preferidas de la invención, cuando la reacción de la etapa b) se realiza en un alcohol miscible con agua, tal como isopropanol, se obtiene 2-hidroxi-1-(4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil)-2-metil-propan-1-ona como un sólido blanco en forma de polvo con un punto de fusión de entre 96° y 99°C (Compuesto 1) mediante las siguientes fases: adición de 0,5 a 2,0 partes en peso de agua por cada parte en peso de isopropanol al final de la reacción de la etapa b); refrigeración a una temperatura entre 0°C y 10°C; recogida por filtración del precipitado obtenido de este manera; secado a una temperatura comprendida entre 20°C y 60°C.

El Compuesto 1 de acuerdo con la invención es un fotoiniciador sólido blanco en forma de polvo que tiene un punto de fusión entre 96° y 99°C, es fácilmente soluble en los sistemas fotopolimerizables en las cantidades usadas normalmente para la fotopolimerización y consiste principalmente en el isómero para-para, 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona; 300 MHz RMN de ¹H no indica la presencia de otros isómeros.

En el presente texto, con la expresión “sistema fotopolimerizable” o “formulación fotopolimerizable”, quiere decirse una mezcla de monómeros y/o oligómeros reactivos, al menos un fotoiniciador, cargas, dispersantes y otros aditivos de uso general.

El término “fotopolimerización” tiene un amplio significado y comprende, por ejemplo, la polimerización o reticulación adicional del material polimérico, por ejemplo prepolímeros, la homopolimerización y la copolimerización de monómeros sencillos y la combinación de estos tipos de reacciones.

Los monómeros útiles para sistemas fotopolimerizable incluyen, por ejemplo: acrilonitrilo, acrilamida y derivados de la misma, esteres de vinilo, N-vinilpirrolidona, éteres de alilo mono y polifuncionales tales como trimetilolpropanodialil éter, estireno y alfa-metilestireno, ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico con alcoholes alifáticos, con glicoles, con compuestos polihidroxilados tales como pentaeritritol y trimetilolpropano o con aminoalcoholes, ésteres de alcohol vinílico con ácidos alifáticos o acrílicos derivados de ácido fumárico y maleico.

Los oligómeros útiles para los sistemas fotopolimerizables son, por ejemplo: poliésteres, poliacrilatos, poliuretanos, resinas epoxídicas, poliéteres con funcionalidad acrílico, maleico o fumárico.

El Compuesto 1 de la invención actúa como fotoiniciador y puede usarse solo o en combinación con otros fotoiniciadores tales como, por ejemplo, benzofenona y sus derivados (tales como metilbenzofenona, trimetilbenzofenona), acetofenona y sus derivados, por ejemplo, alfa-hidroxiacetofenonas, alfa-aminoacetofenonas, dialcoxiacetofenonas (tal como oligo-[2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)fenil]-propanona], 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propanona, alfa-hidroxiciclohexil fenil cetona, 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxi-etoxi)-fenil]-2-metil-propan-1-ona, 2-dimetilamino-2-(4-metil-bencil)-1-(4-morfolin-4-il-fenil)-butan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(3,4-dimetoxi-fenil)-butan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolin-4-il-fenil)-butan-1-ona, 2-metil-1-(4-metilsulfanil-fenil)-2-morfolin-4-il-propan-1-ona, 1-[2,3-dihidro-1-[4-(2-hidroxi-2-metil-1-oxopropil)fenil]-1,3,3-trimetil-1H-inden-5-il]-2-hidroxi-2-metil-1-propanona, 1-[2,3-dihidro-3-[4-(2-hidroxi-2-metil-1-oxo-propil)fenil]-1,1,3-trimetil-1H-inden-5-il]-2-hidroxi-2-metil-1-propanona, 4,3'-bis(alfa,alfa-hidroxi-isobutiril)-difenilmetano, 4,4'-bis(alfa,alfa-hidroxi-isobutiril)-difenilmetano, ceto-sulfonas (tales como 1-[4-(4-benzoil-fenilsulfanil)-fenil]-2-metil-2-(tolueno-4-sulfonil)-propan-1-ona), éteres de benzoína, bencil cetales (tales como bencil dimetil cetal), fenilglioxilato y sus derivados (tales como éster metílico del ácido fenilglioxílico, éster etílico del ácido 2-(2-oxo-2-fenil-acetoxi-etoxietil)oxifenilacético), óxidos de monoacilfosfina, tales como óxido de (2,4,6-trimetilbenzoil)-difenil-fosfina o el éster etílico del ácido fenil-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfínico, óxidos de bisacilfosfina, (tales como óxido de bis-(2,6-dimetoxibenzoil)-(2,4,4-trimetil-pent-1-il)fosfina,

óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenil-fosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-(2,4-dipentoxifenil)fosfina), óxidos de trisacilfosfina, halogenometiltriazina, derivados de ferroceno o titanocenos, fotoiniciadores que contienen el grupo borato u O-aciloxímico, sales sulfonio, fosfonio o yodonio aromáticas.

La utilización del Compuesto 1 de la invención con aminas terciarias (tales como trietilamina, N-metildietanolamina, ésteres de ácido p-dimetilamino benzoico) que aumentan la velocidad de reticulación reduciendo el efecto inhibidor del oxígeno es particularmente ventajosa.

Aparte del Compuesto 1 de la invención, pueden incluirse muchos componentes en los sistemas fotopolimerizables, por ejemplo, estabilizadores térmicos, colorantes o pigmentos, sensibilizadores, estabilizadores de fotooxidación como aminas con impedimentos estéricos, antioxidantes, inhibidores de oxígeno, generadores de radicales térmicos tales como peróxidos orgánicos e inorgánicos, perésteres, hidroperóxidos, benzopinacoles, azoderivados tales como azaisobutironitrilo, compuestos metálicos tales como sales de cobalto (II), manganeso, antiespumantes, cargas, vidrio y fibra de vidrio o de carbono, agentes tixotrópicos.

Otros componentes que pueden incluirse son polímeros no fotopolimerizables presentes como sustancias inactivas, por ejemplo nitrocelulosa, ésteres poliacrílicos, poliolefinas etc. o polímeros que son reticulables con otros sistemas (por ejemplo, con peróxidos, oxígeno atmosférico, catalizadores ácidos o activación térmica) tales como poliisocianatos, urea, melamina o resinas epoxídicas.

El Compuesto 1 de la invención generalmente se usa en el sistema fotopolimerizable en una cantidad del 0,01 al 20% en peso, preferiblemente del 0,5 al 5% en peso, basada en el peso total del sistema fotopolimerizable y es altamente compatible con el sistema, mientras que le confiere una mayor reactividad fotoquímica.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de un sistema fotopolimerizable por solubilización del fotoiniciador sólido blanco en forma de polvo, con un punto de fusión entre 96° y 99°C que consiste en 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona, (Compuesto 1), en una cantidad del 0,01 al 20% en peso, preferiblemente del 0,5 al 5% en peso, en uno o más monómeros y/u oligómeros reactivos, etilénicamente insaturados, a una temperatura entre 20 y 60°C.

Los ejemplos de fuentes de luz útiles para la fotopolimerización de los sistemas fotopolimerizables preparados de acuerdo con la invención son lámparas de vapor de mercurio o superactínicas o excimer con bandas de emisión en la región UV-visible.

Entre las posibles fuentes de luz útiles, se incluyen también la luz del sol y otras fuentes artificiales que emiten radiaciones electromagnética con una longitud de onda de 180 nm hasta la región IR.

El Compuesto 1 de acuerdo con la invención actúa como un fotoiniciador eficaz tanto en sistemas transparentes como, sorprendentemente, en sistemas pigmentados y, por ejemplo, es útil en la preparación de tintas fotoreticulables, en formulaciones fotopolimerizables para revestimientos de madera, papel, plástico, metales, en sistemas de revestimiento de sobreimpresión, en tintas de impresión, en barnices, en revestimientos en polvo, en electrónica, por ejemplo para la producción de circuitos impresos en microelectrónica y en general en todas aquellas aplicaciones en las que es útil la formación de radicales por radiación electromagnética.

Por lo tanto otro objeto de la invención es un procedimiento para el revestimiento de superficies de madera, de papel, cartón, plástico o metal mediante la aplicación de un sistema fotoreticulable preparado por disolución del fotoiniciador sólido blanco en forma de polvo que tiene un punto de fusión entre 96° y 99°C y que consiste en 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona, (Compuesto 1) en uno o más monómeros y/o oligómeros reactivos, etilénicamente insaturados, y la fotopolimerización posterior con una fuente de luz con bandas de emisión en el intervalo UV-visible.

Ejemplo 1

Preparación del Compuesto 1

I. Síntesis de 2-bromo-1-{4-[4-(2-bromo-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona

A una solución de 5 g (29,37 mmol) de difenil éter y 15,23 g (64,61 mmol) de bromuro de alfa-bromoisobutirilo (pureza del 97,5% en peso) en 50 ml de diclorometano en aproximadamente 30 minutos, se le añadieron 8,61 g (64,61 mmol) de tricloruro de aluminio, manteniendo la temperatura entre 0 y 5°C. Después de 1,5 horas la mezcla de reacción se vertió en una mezcla de 200 ml de agua y hielo y 4 ml de HCl al 37%. La fase orgánica se separó y se lavó con salmuera, se secó sobre sulfato sódico y se filtró. Se analizó una muestra obtenida después de la evaporación del disolvente.

RMN (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8,25 (d, 4H); 7,1 (d, 4H); 2,07 (s, 12H).

ES 2 337 691 T3

II. Síntesis de 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona

A la solución de 13,75 g (29,37 mmol) de 2-bromo-1-[4-[4-(2-bromo-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil]-2-metil-propan-1-ona se le añadieron 8,46 g (105,73 mmol) de NaOH al 50%, 137 mg de BTEAC al 50% y 50 ml de diclorometano y la solución se calentó a reflujo durante 2 horas. Después de la dilución con 50 ml de agua y 50 ml de diclorometano, las fases se separaron. La fase orgánica se lavó con agua y con una solución de NaCl, se secó sobre sulfato sódico y se retiró por filtración.

Cristalización del Compuesto 1

El disolvente se evaporó parcialmente a partir de la solución obtenida en II a un volumen residual de 25-30 ml. Por refrigeración, se separó 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona como un sólido blanco, se filtró y se secó al vacío a 50°C, obteniéndose 4,9 g de polvo que tenía un pf 96°-98°C (Compuesto 1).

El análisis ¹H RMN a 300 MHz no muestra la presencia de otros isómeros. Parte del producto se cristalizó en tolueno, obteniendo un producto con un punto de fusión de 97°-99°C.

RMN (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8,10 (d, 4H); 7,07 (d, 4H); 3,9 (s, 2H), 1,63 (s, 12H).

Ejemplo 2

Preparación del Compuesto 1

I. Síntesis de 2-bromo-1-(4-[4-(2-bromo-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil)-2-metil-propan-1-ona

La reacción se realizó como se describe en el Ejemplo 1 (I), partiendo de 45,26 g de difenil éter.

II. Síntesis de 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona

A partir de la solución obtenida en I el disolvente se evaporó al vacío obteniendo de esta manera 131,25 g de un aceite que solidifica espontáneamente. El material bruto obtenido de esta manera se mezcla con agitación con 250 ml de alcohol isopropílico, después se añadieron 44,8 g de NaOH al 50% (0,56 mol) a temperatura ambiente. Después de 1 hora a temperatura ambiente con agitación el precipitado se retiró por filtración y la solución se acidificó a pH 2-3 con HCl 1 M.

III. Cristalización del Compuesto 1

Se añadieron 350 ml de agua a la solución obtenida de esta manera y la mezcla se enfrió a 0-10°C, obteniendo un precipitado blanco que se filtró fácilmente y se secó en un horno a 50°C; se obtuvieron 82,17 g de producto (Compuesto 1).

pf = 97-98°C.

El análisis ¹H RMN a 300 MHz no muestra la presencia de otros isómeros.

RMN (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8,10 (d, 4H); 7,07 (d, 4H); 3,9 (s, 2H), 1,63 (s, 12H).

Ejemplo 3

Ensayos de Aplicación

Las sustancias usadas para la preparación de sistemas fotopolimerizables evaluados en los siguientes ensayos de aplicación son:

Ebecryl®220 (acrilato de uretano aromático hexafuncional, de UCB (Bélgica);

OTA 480® (acrilato oligomérico trifuncional derivado de glicerol, de UCB, Bélgica);

HDDA, (1,6-hexanodiol diacrilato, de UCB, Bélgica);

TMPTA (trimetilolpropanotriacrilato);

Ebecryl® 600 (epoxiacrilato, de UCB, Bélgica);

ES 2 337 691 T3

Ebecryl® 810 (acrilato de poliéster, de UCB, Bélgica);

TPGDA (tripropilenglicoldiacrilato);

Ebecryl® 350 (aditivo de UCB, Bélgica);

Irgalite® Azul BSNF de CIBA Specialty Chemicals;

Verol 368 (dispersante de Lamberti SpA, Italia)

Como fotoiniciador se han usado los siguientes compuestos:

El Compuesto 1 obtenido como se describe en el Ejemplo 1.

Irgacure® 184, alfa-hidroxiketona comercializada por Ciba Specialty Chemicals.

Irgacure® 907, aminocetona aromática comercializada por CIBA Specialty Chemicals.

Se prepararon cuatro formulaciones (I, II, III y IV) mezclando respectivamente (% en peso):

I. Ebecryl® 600	40%
TMPTA	30%
OTA 480	30%
II. Ebecryl 220 ®	75%
OTA 480 ®	12,5%
HDDA	12,5%
III. Ebecryl ® 810	80,0%
TPGDA	20,0%
IV. Irgalite ® Blue BSNF	18,0%
Ebecryl ® 600	37,3%
Ebecryl ® 350	0,9%
Ebecryl ® 220	10,4%
TMPTA	31,9%
Verol 368	1,5%

Los sistemas fotopolimerizables (Ia, Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb) se prepararon disolviendo los fotoiniciadores en las formulaciones correspondientes (I, II, III y IV) a temperatura ambiente; las composiciones de dichos sistemas (% p/p) se presentan en la Tabla 1.

TABLA 1

	Sistemas fotopolimerizables							
	Ia	Ib	IIa	IIb	IIIa	IIIb	IVa	IVb
Formulación	96	96	96	96	96	96	97	97
COMPUESTO 1	4	-	4	-	4	-	3	-
Irgacure ® 184	-	4		4	-	4	-	-
Irgacure ® 907	-	-	-	-	-	-	-	3

La evaluación de los sistemas fotopolimerizables se realizó determinando los parámetros de reactividad y los índices de amarillo y blanco.

ES 2 337 691 T3

Reactividad

El sistema fotopolimerizable se dispersa con un espesor de 50 micrómetros sobre un cartón barnizado (3 micrómetros únicamente para la evaluación de los sistemas IVa y IVb) usando un recubridor de barra y se irradió a una distancia de 12 cm desde la fuente de luz. Se usó un fotopolimerizador Fusion® equipado con una lámpara de mercurio de presión media con una potencia de 120 W/cm.

La velocidad de fotopolimerización, medida en m/minuto es la velocidad máxima posible a la que se obtiene un sistema superficial perfecto del sistema (Sin Adhesividad). Se pretende realizar el curado superficial perfecto cuando la capa curada no muestra haber sufrido daños en el “ensayo de giro del pulgar”.

Se midió también la velocidad máxima (en m/minuto) a la que un daño del sistema fotopolimerizado no puede observarse después de frotar con papel abrasivo (abrasión superficial); cuanto mayor es la velocidad lineal mayor es la eficacia del sistema.

Índice de Blanco y Amarillo

El sistema fotopolimerizable se dispersa con un espesor de 50 micrómetros sobre un cartón barnizado usando un recubridor de barra montado sobre una película estirada eléctricamente y, por lo tanto, se hace pasar a una distancia de 12 cm desde la fuente de luz a una velocidad de 10 m/minuto. Se usó un fotopolimerizador Fusion® equipado con una lámpara de mercurio de presión media con una potencia de 120 W/cm.

En los índices de blanco y amarillo se midieron de acuerdo con la norma ASTM D 1925-70. Un valor de amarillo bajo y un valor de blanco alto, son índice de una buena estabilidad del color de la formulación.

Los resultados se presentan en la Tabla 2,

TABLA 2

	Sin adhesividad	Abrasión Superficial	Índice de Amarillo	Índice de Blanco
Ia	48,5	35,0	10,1	56,2
Ib	22,0	15,0	10,0	56,3
IIa	58,0	45,0	10,4	55,7
IIb	28,5	18	12,8	50,8
IIIa	25,5	1,5*	10,9	53,3
IIIb	9,4	4*	10,6	55,1
IVa	21,0	–	–	–
IVb	22,0	–	–	–
*número de pasadas (a 10 m/minuto) necesarias para no tener un daño visible del sistema fotopolimerizado después de frotar con papel abrasivo				

Como se muestra a partir de los datos presentados la presencia del Compuesto 1 de la invención en los sistemas fotopolimerizables da como resultado una velocidad de curado muy buena y estabilidad de color buena (índice de amarillo y blanco) de los productos obtenidos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)-fenoxi]-fenil}-2-metilpropan-1-ona como un sólido blanco en forma de polvo (Compuesto 1) que incluye las siguientes etapas:

a) reacción de Friedel Crafts de difenil éter con un agente de acilación seleccionado entre bromuro de alfa-bromoisobutirilo y cloruro de alfa-cloroisobutirilo, catalizada por ácidos de Lewis;

b) reacción de 2-bromo-1-{4-[4-(2-bromo-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona (o de 2-cloro-1-{4-[4-(2-cloro-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona) obtenida en la etapa a) con bases hidratadas, a una temperatura comprendida entre 10°C y 50° C, para dar 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona disuelta en disolvente;

c) cristalización del producto obtenido de esta manera.

2. Procedimiento para la preparación de 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-metilpropan-1-ona como un sólido blanco en forma de polvo (Compuesto 1) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la reacción de Friedel Crafts de la etapa a) se realiza de la siguiente manera:

i. preparar una solución de un agente de acilación y difenil éter, en una proporción molar comprendida entre 2,0 a 2,2, en diclorometano y después añadir AlCl_3 en porciones a la solución, manteniendo la temperatura entre -20°C y 20°C;

ii. inactivar vertiendo la mezcla de reacción en una solución de agua ácida diluida, separando las fases y lavando con agua o salmuera la fase orgánica,

iii. evaporar el disolvente y disolver el producto de reacción en un alcohol alifático soluble en agua.

3. Procedimiento para la preparación de 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)-fenoxi]-fenil}-2-metilpropan-1-ona como un sólido blanco en forma de polvo (Compuesto 1) de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el alcohol de iii es isopropanol.

4. Procedimiento para la preparación de 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)-fenoxi]-fenil}-2-metilpropan-1-ona como un sólido blanco en forma de polvo (Compuesto 1) de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la reacción de la etapa b) se realiza a una temperatura comprendida entre 15°C y 40°C por adición de una base hidratada a la fase orgánica obtenida de la etapa a).

5. Procedimiento para la preparación de 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)-fenoxi]-fenil}-2-metilpropan-1-ona como un sólido blanco en forma de polvo (Compuesto 1) de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la base hidratada es NaOH en solución acuosa al 20-50%.

6. Procedimiento para la preparación de 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)-fenoxi]-fenil}-2-metilpropan-1-ona como un sólido blanco en forma de polvo (Compuesto 1) de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la cristalización de la etapa c) se realiza por adición de 0,5 a 2,0 partes en peso de agua por cada parte en peso de isopropanol y refrigerando a una temperatura entre 0°C y 10°C, recogiendo por filtración el precipitado obtenido de esta manera y secándolo a una temperatura entre 20°C y 60°C.

7. Procedimiento para la preparación de 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)-fenoxi]-fenil}-2-metilpropan-1-ona como un sólido blanco en forma de polvo (Compuesto 1) de acuerdo con la reivindicación 1 en la que:

i. la reacción de Friedel Crafts de la etapa a) se realiza preparando una solución de agente de acilación y difenil éter, en una relación molar comprendida entre 2,0 y 2,2 en diclorometano, añadiendo en porciones AlCl_3 a la solución, manteniendo la temperatura entre -20°C y 20°C, inactivando en solución de agua ácida diluida en la mezcla de reacción, separando las fases y lavando con agua o salmuera la fase orgánica;

ii. la fase orgánica obtenida de esta manera se usa tal cual en la etapa b);

iii. un catalizador de transferencia de fase se añade a la mezcla bifásica de la reacción de la etapa b);

iv. la cristalización se realiza por destilación parcial del disolvente en el que se disuelve 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona después de la etapa b) y refrigeración o por evaporación parcial del disolvente y dilución con disolventes lipófilos tales como éter de petróleo o hexano.

ES 2 337 691 T3

8. Fotoiniciador sólido blanco en forma de polvo que tiene un punto de fusión entre 96°C y 99°C y que consiste en 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona (Compuesto 1).

5 9. Procedimiento para la preparación de un sistema fotopolimerizable por solubilización del fotoiniciador sólido blanco en forma de polvo, que tiene un punto de fusión entre 96° y 99°C y que consiste en 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona, (Compuesto 1), en una cantidad entre el 0,01 y el 20% en peso, en uno o más monómeros y/u oligómeros reactivos, etilénicamente insaturados, a una temperatura entre 20 y 60°C.

10 10. Procedimiento para la preparación de un sistema fotopolimerizable de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la cantidad de fotoiniciador es entre el 0,5 y el 5% en peso.

15 11. Procedimiento para revestir superficies de madera, papel, cartón, plástico o metal por aplicación de un sistema fotoreticulable preparado por disolución del fotoiniciador sólido blanco en forma de polvo, que tiene un punto de fusión entre 96°C y 99°C y que consiste en 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona (Compuesto 1), en uno o más monómeros y/u oligómeros reactivos, etilénicamente insaturados, y la fotopolimerización posterior con una fuente de luz con bandas de emisión en la región UV-visible.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65