



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 292 804**

(51) Int. Cl.:

C07C 69/712 (2006.01)

C09D 11/10 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02765044 .9**

(86) Fecha de presentación : **24.09.2002**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1438282**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **21.07.2004**

(54) Título: **Fotoiniciadores multifuncionales.**

(30) Prioridad: **18.10.2001 GB 0125099**

(73) Titular/es: **Sun Chemical B.V.**
Leeuwenveldseweg 3
1382 LV Weesp, NL

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2008

(72) Inventor/es: **Burrows, Roger, Edward;**
Davidson, Robert, Stephen y
Herlihy, Shaun Lawrence

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2008

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Fotoiniciadores multifuncionales.

5 La presente invención tiene como objeto una serie de compuestos novedosos, que son de utilidad como fotoiniciadores multifuncionales y que pueden emplearse en diversas composiciones de revestimiento, incluidos barnices, lacas o tintas de impresión (barnices especialmente). La invención ofrece también composiciones de revestimiento de superficies curables por radiación, donde al menos uno de los compuestos de aquella actúa como fotoiniciador.

10 Los compuestos de la presente invención incluyen un núcleo polimérico basado en un compuesto polimérico de polihidroxi, enlazado químicamente a dos o más grupos derivados de la benzofenona o similares.

15 Los fotoiniciadores empleados en fórmulas químicas de barnices han de presentar un tiempo de curado adecuado y, especialmente, una actividad de curado de superficie adecuada, olor suave, bajo nivel de amarilleo y una buena solubilidad. Asimismo, dado que los consumidores son cada vez más recelosos respecto de compuestos extraños en comestibles, y con el fin de cumplir con la probable legislación futura, la tendencia de migración y extracción de los compuestos debe ser reducida. Es más: para que los compuestos sean de utilidad en la práctica, es necesario que se preparen de forma sencilla y económica en términos comerciales. Así, un requisito es que, durante la preparación de los compuestos, las velocidades de reacción sean relativamente altas. Cada vez resulta más difícil cumplir todos estos 20 requisitos.

25 En la actualidad, la benzofenona es el fotoiniciador para barnices de sobreimpresión de curado por radiación ultravioleta (UV) más común, ya que presenta un curado de superficie adecuado, un bajo nivel de amarilleo y una buena solubilidad. Además, es muy económica y fácil de conseguir. Sin embargo, la benzofenona también es conocida por su olor relativamente fuerte y su excepcional capacidad de migración y extracción, es decir, que pasa de la impresión al comestible, aunque existan envases protectores, como envoltorios de cartón o plástico.

30 Las alternativas a la benzofenona que se emplean normalmente en aplicaciones de olor suave incluyen el éster de metilbenzofenona (Speedcure MBB ex Lambson) y la benzofenona acrilada (IRR261 ex UCB), aunque la eficacia de estos dos materiales es menor comparada con la de la benzofenona. Otras alternativas menos habituales incluyen derivados de alquilo, como la 4-metilbenzofena y 2, 4, 6-trimetilbenzofenona, aunque éstos despiden cierto olor en el curado. La fenilbenzofenona y la difenoxibenzofenona también son especialmente eficaces, aunque presentan un bajo nivel de solubilidad y, en el caso de la fenilbenzofenona, un mayor nivel de amarilleo, lo que supone que pueden ser empleadas en tintas de impresión (que contengan pigmentos y, así, puedan ser formuladas de modo de disimular dicho 35 amarilleo), pero no en barnices.

40 Es evidente que se requiere un derivado de la benzofenona con un olor suave, una buena reactividad, una superficie de curado particularmente adecuada, una tendencia a la migración y extracción limitada y un amarilleo nulo en el curado, de modo que pueda emplearse en barnices.

45 Bien es sabido que los derivados poliméricos y multifuncionales de la benzofenona permitirán establecer sistemas con un olor suave y una tendencia a la migración y a la extracción reducida. La desventaja de muchos de estos sistemas es que su reducido contenido en cromóforo por gramo indica que presentan un elevado tiempo de curado en comparación con la benzofenona.

50 El tiempo de curado de los derivados de la benzofenona puede vincularse en cierto modo a su espectro de absorción de la radiación ultravioleta. En especial, las alternativas a la benzofenona existentes en el mercado, como el MBB y la benzofenona acrilada, presentan una absorción máxima que pasa a longitudes de onda inferiores a las de la benzofenona, como resultado del grupo de esteres adherido directamente al anillo fenil. No obstante, la fenilbenzofenona es mucho más eficaz y presenta una banda de absorción consistente en la región UVB media.

Aunque su uso en el curado de tintas es muy común, la fenilbenzofenona no puede emplearse como una alternativa a la benzofenona en barnices, ya que su solubilidad es insuficiente y el amarilleo, excesivo en el curado.

55 Otro material con una absorción máxima alterada similar a la de la fenilbenzofenona es la 4-hidroxibenzofenona. Este material no puede emplearse directamente en tintas o barnices, ya que presenta una solubilidad extremadamente reducida en fórmulas de UV.

60 De este modo queda claro que existe la necesidad de un fotoiniciador multifuncional, que presente una amplia funcionalidad, un buen nivel de solubilidad en fórmulas de revestimiento, una reactividad elevada y que permita generar revestimientos curables con un olor extremadamente suave, un bajo nivel de amarilleo y una tendencia a la migración y extracción mucho menor comparado con las alternativas a la benzofenona.

65 Hemos descubierto una serie de compuestos multifuncionales basados en la 4-hidroxibenzofenona como material de partida que cumplen estos requisitos. La naturaleza multifuncional del material mantiene relativamente alta la funcionalidad por gramo y el grupo de enlace polimérico permite que el material presente una elevada solubilidad en las fórmulas de revestimiento, especialmente en fórmulas curables por radiación UV. En algunos casos, el producto final presenta una reactividad casi equivalente a la de la propia benzofenona y, en la mayoría de los casos, muy superior

ES 2 292 804 T3

a la de las alternativas a la benzofenona comunes. Además, el producto es un líquido compatible con fórmulas de curado por radiación UV y permite generar barnices de sobreimpresión con un olor extremadamente suave, un bajo nivel de amarillo y una tendencia a la migración y extracción probablemente mucho menor que la de la mayoría de las alternativas a la benzofenona.

5 La reactividad por gramo del fotoiniciador resulta muy importante en el curado del barniz. Si un material es menos reactivo que la benzofenona, puede incorporarse en una cantidad mayor para mantener el tiempo de curado de una fórmula, pero sólo en cierta medida. Por encima de una concentración de entre el 10% y el 12%, los materiales funcionales no acrilados comienzan a comportarse como plastificantes, como es el caso de muchos sinergistas de aminoacrilato, o simplemente reducen la densidad de entrecruzamiento de la capa de curado hasta un punto en el que sus propiedades mecánicas se ven afectadas. Puede contrarrestarse este efecto en cierta medida mediante monómeros de acrilato de alta funcionalidad, como el pentacrilato de dipentaeritritol, para aumentar la densidad de entrecruzamiento, pero los costes aumentarían drásticamente y la flexibilidad de la fórmula se perdería. Por este motivo resulta vital mantener la porción "polimérica" de la molécula lo más pequeña posible, para maximizar la reactividad, a la vez que conseguir la ventaja que supone la facilidad de incorporación en una fórmula.

10 20 25 La tendencia de migración y extracción de la capa de curado de los fotoiniciadores de Tipo II (abstracción de hidrógeno) es, en teoría, mayor que la de los fotoiniciadores de Tipo I (división). Esto se debe a que los fotoiniciadores de división generan dos radicales libres altamente reactivos que tienden a adherirse a la capa de curado al reaccionar con el grupo acrilato. Los fotoiniciadores de abstracción de hidrógeno también producen dos radicales libres en una reacción bimolecular con un sinergista de amina. De éstos, el radical aminoalquilo es altamente reactivo y se adhiere a la capa de curado al reaccionar con el grupo acrilato, pero el radical cetilo presenta una escasa reactividad ante a los enlaces de acrilato y se ve afectado por reacciones de terminación u oxida al volver a la cetona. La extracción del disolvente de una capa de curado nunca recupera la totalidad de fotoiniciador de Tipo II empleado, de modo que, a través de cualquier mecanismo, estos materiales son capaces de enlazarse a la capa de curado. Por tanto, la tendencia a la migración y extracción puede minimizarse en ambos tipos de fotoiniciadores mediante un aumento de la funcionalidad, es decir, a través de la utilización de fotoiniciadores multifuncionales en vez de monofuncionales.

30 35 La tendencia a la extracción de un material de una capa de curado también depende en cierto modo del disolvente (simulante) empleado en el proceso de extracción. Los simulantes alimenticios aprobados en Europa son: agua (refrescos y leche), 10% de etanol en agua (vino), 3% de ácido acético en agua (zumo de fruta), y aceite de oliva, 95% de etanol en agua o isoctano (comidas grasas). Dado que la mayoría de estos simulantes se componen a base de agua, los fotoiniciadores no deberían ser solubles en agua si se desea alcanzar el menor nivel de extracción. Asimismo, la insolubilidad en agua es un factor de importancia para los fotoiniciadores empleados en tintas litográficas porque, de otro modo, podrían disolverse en la solución fuente y ser eliminados de la tinta con anterioridad a la fase de curado. Una solubilidad en agua limitada también podría afectar al equilibrio tinta/fuente y provocar un resultado de impresión pobre.

40 45 La WO 93/16131 presenta a la publicidad compuestos similares a los de la presente invención para su utilización como agentes de fotoentrecruzamiento o fotosensibilizadores para el entrecruzamiento de elastómeros. Sin embargo, éstos difieren de los compuestos de la presente invención en la naturaleza del compuesto "núcleo" al que están adheridos los grupos funcionales y, como resultado, la mayoría de estos compuestos incluidos en la WO 93/16131, y que presentan cierta similitud con los compuestos de la presente invención, son sólidos, lo cual no resulta apropiado para uso en composiciones de revestimiento curable por energía. Asimismo, allí se dice que el "núcleo" no debería contener átomos de hidrógeno fácilmente abstractos por razones propias del ámbito industrial donde dichos compuestos se emplean, a diferencia de los compuestos de la presente invención.

50 Asimismo, la WO 97/07161 se basa en compuestos núcleo no poliméricos y exige que éstos no contengan átomos de hidrógeno fácilmente abstractos.

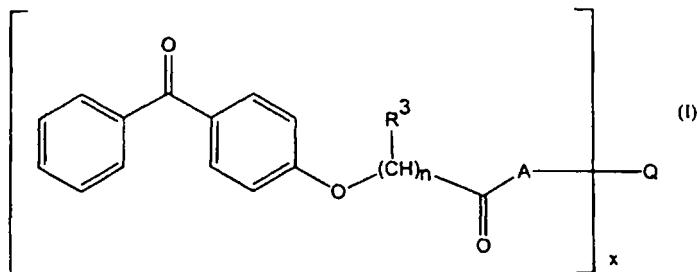
55 La US 4 177 122 expone grupos con contenido en fotoiniciadores derivados de compuestos de benzofenona. Sin embargo, a diferencia de los compuestos polifuncionales de la presente invención, estos compuestos son monofuncionales respecto de los grupos de fotoiniciadores y el compuesto núcleo no es polimérico. El contenido de fotoiniciadores por gramo relativamente bajo de estos compuestos resulta en un tiempo de curado elevado. Asimismo, tienden a ser solubles en agua en cierta medida.

60 La WO 97/49664 expone una serie de fotoiniciadores, incluidos algunos que se componen a base de benzofenona y con una porción polimérica. Sin embargo, todos ellos son iniciadores monofuncionales y sufren las desventajas ya descritas.

65

ES 2 292 804 T3

Así, la invención presente se compone de compuestos de fotoiniciación de fórmula (I):



15

donde

n es un número del 1 al 6,

20 R³ representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo y, cuando n es superior a 1, los grupos o átomos representados por R³ pueden ser iguales o distintos entre sí;

25 A representa un grupo de fórmula -[O(CH₂CH_R)_a]-y-, -[O(CH₂)bCO]-y-, o -[O(CH₂)bCO](y-1)-[O(CH₂CH_R)_a]-, donde:

R1 o R2 representan, uno, un átomo de hidrógeno, y el otro, un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo;

30 a es un número entre 1 y 2;

b es un número entre 4 y 5; Q es un residuo de un compuesto de polihidroxi con entre 2 y 6 grupos hidroxi; y

x es un número superior a 1, pero no superior al número de grupos hidroxilo disponibles en Q;

35 cuando x es un número superior a 1, pero no superior a 2, y es un número entre 1 y 10;

o

cuando x es un número superior a 2, y es un número entre 3 y 10; y esteres de éstos.

40 Estos compuestos son útiles como fotoiniciadores para uso con energía, p. ej. composiciones de revestimiento curable por radiación UV, incluidos barnices, lacas y tintas de impresión (especialmente, barnices).

Por consiguiente, la presente invención ofrece también una composición líquida curable por energía, que incluye:

- 45 (a) un componente polimerizable que sea al menos un monómero u oligómero etilénicamente insaturados;
 (b) un fotoiniciador conforme a la presente invención.

50 La invención ofrece también un proceso para la creación de una composición polimérica curable mediante la exposición de una composición de la presente invención a la radiación, preferentemente radiación ultravioleta.

De estos compuestos, preferimos aquellos en los que n es igual a 1 y, especialmente, aquellos en los que n es igual a 1 y R³ representa un átomo de hidrógeno.

55 Cuando n es un número entre 2 y 6, preferimos que un grupo R³ represente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo y que el otro u otros R³ representen átomos de hidrógeno.

Los compuestos especialmente preferentes son aquellos en los que x es igual a 2 e y es un número entre 1 y 10.

60 En los compuestos de la presente invención, preferimos que A represente un grupo de fórmula -[O(CH₂CH_R)_a]-y-, donde a es un número entero entre 1 y 2 e y es, como se define anteriormente, preferentemente un número entre 3 y 10, más preferentemente A representa un grupo de fórmula [OCH₂CH₂]_y, -[OCH₂CH₂CH₂CH₂]_y u -[OCH(CH₃)CH₂]_y, donde es tal y como se define anteriormente, con preferencia un número entre 3 y 10, o un grupo de fórmula -[O(CH₂)bCO]-y- o -[O(CH₂)bCO](y-1)-[O(CH₂CH_R)_a]-, donde b es un número entre 4 y 5 e y es tal y como se define anteriormente, con preferencia un número entre 3 y 10, y con mayor preferencia, un número entre 3 y 6.

ES 2 292 804 T3

Una característica de la presente invención es que los compuestos son generalmente de naturaleza polimérica. La naturaleza polimérica puede provenir tanto del grupo representado por Q, como del grupo representado por A, o ambos.

5 El residuo polimérico de polihidroxi de fórmula $Q-(A-x)$, que forma el núcleo de los compuestos de la presente invención, ejerce una influencia significativa en el comportamiento de los compuestos. De acuerdo con la presente invención, es importante que posea una naturaleza polimérica, dado que los compuestos resultantes suelen ser líquidos o con un punto de fusión bajo, de modo que se facilite la dispersión en la composición de revestimiento. Los compuestos tienen una estructura similar, pero los no poliméricos suelen ser sólidos y/o insolubles en estas composiciones de revestimiento. Sin embargo, preferimos que el residuo del núcleo, de fórmula $Q-(A-x)$, no tenga un peso molecular demasiado elevado, así como que el residuo de fórmula $Q-(A-x)$ no tenga un peso molecular superior a 2000, preferentemente, no superior a 1200, más preferentemente, no superior a 1000 y, más preferentemente aun, no superior a 800.

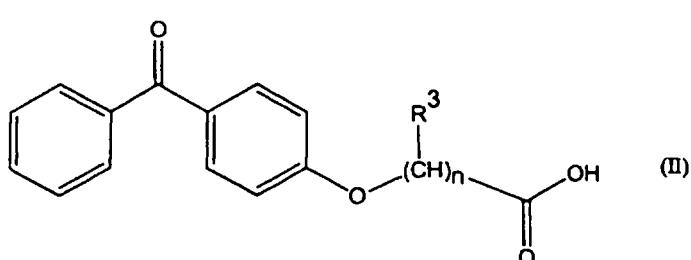
10 15 Particularmente, preferimos que Q sea un residuo de etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, di-trimetilolpropano o dipentaeritritol.

20 25 Cuando x es un número inferior al número de grupos hidroxi disponibles en el compuesto, del cual Q es el residuo, se valorará que los compuestos de la presente invención dispongan de grupos hidroxi libres. Si se desea, o si la preparación de los compuestos se efectúa con presencia de un ácido, estos grupos hidroxi pueden ser esterificados. No existen restricciones particulares acerca de la naturaleza de los esteres preparados de este modo, aunque son preferentes los esteres simples, p. ej. ácidos grasos inferiores, como los esteres $C_2 - C_6$ alcanoilo. Algunos ejemplos de dichos esteres son: acetato, propionato, butirato y esteres valerato.

30 35 Se apreciará que, cuando los compuestos de la presente invención sean analizados, los números a, b e y de las fórmulas anteriores no necesitan ser integrales y, de hecho, es poco probable que sean integrales, dado que los compuestos de la presente invención pueden ser mezclas de varios compuestos donde los números a, b e y son distintos. De acuerdo con la presente invención, siempre que el valor medio de cada uno de estos números sea el definido anteriormente, será satisfactorio. Claro está, para cada molécula individual de los compuestos de la presente invención, a, b e y serán integrales y será posible separar dichos compuestos individuales, pero, en la práctica, se emplean mezclas de dichos compuestos.

Los compuestos de la presente invención pueden prepararse por reacciones conocidas para la preparación de los compuestos de este tipo y la vía de reacción exacta dependerá de la naturaleza del compuesto que se desee preparar.

35 Por ejemplo, los compuestos pueden ser preparados mediante la reacción de una 4-carboxialcoxibenzofenona de fórmula (II):



50 (donde n y R^3 son tal como se define anteriormente), como una 4-carboximetoxibenzofenona, con un compuesto núcleo de fórmula (III):



55 donde A, x y Q son tal y como se define anteriormente.

La reacción se efectúa normal y preferentemente en presencia de un disolvente (cuya naturaleza no es de vital importancia para la presente invención) siempre que no tenga efectos adversos en los reagentes o en la reacción. 60 Algunos ejemplos de disolventes incluyen: hidrocarbonos aromáticos, como benceno, tolueno o xileno.

La reacción se efectúa preferentemente en presencia de un catalizador acídico, por ejemplo, un ácido sulfónico, como el ácido p-toluenosulfónico o el ácido metanosulfónico; un ácido mineral, como el ácido sulfúrico, hidroclórico o fosfórico; o un ácido de Lewis, como cloruro de aluminio, trifluoruro de boro o un organotitanato.

65 La temperatura a la que se lleva a cabo la reacción tampoco es de vital importancia para la presente invención y puede variar mucho, en función de las condiciones de reacción y de la naturaleza de los reagentes y disolvente, siempre que sea lo suficientemente alta como para que el agua formada en el transcurso de la reacción se elimine, para

que la reacción quede completada. Por tanto, en general consideramos que es conveniente llevar a cabo la reacción a una temperatura aproximada a la de reflujo de la mezcla de la reacción. El tiempo necesario para la reacción también puede variar mucho, sobre todo en función de la temperatura de reacción. Sin embargo, en las condiciones preferentes anteriormente indicadas, normalmente basta con un periodo de entre 1 y 20 horas.

5

Cuando se completa la reacción, se puede eliminar el producto que se desee de la mezcla de la reacción a través de los medios convencionales, como por ejemplo, lavando la mezcla de la reacción (p. ej. con agua y/o un álcali acuoso), secándola y, a continuación, eliminando el disolvente por evaporación con una presión reducida.

10 Aunque los compuestos de la presente invención son especialmente útiles como fotoiniciadores para su uso en la producción de barnices, también pueden emplearse con ventaja en muchos otros tipos de composiciones de revestimiento curable por energía. Por ejemplo, aunque el amarilleo no es un problema para las tintas de impresión, podría ser más ventajoso disponer de un fotoiniciador que no amarillee luego del curado o con el tiempo, dado que de este modo, el formulador tendría una mayor libertad a la hora de elegir el resto de ingredientes de la tinta, incluido el pigmento.

15

Normalmente, una composición de revestimiento que incorpora los compuestos de la presente invención incluye un monómero y/u oligómero curable por radiación, el compuesto de la presente invención y también posiblemente un diluyente reactivo adicional. En el caso de una tinta de impresión, la composición también incorporará un colorante, p. ej. un pigmento. El monómero u oligómero curable por radiación es preferentemente un compuesto etilénicamente insaturado. Entre los ejemplos de oligómeros de acrilato adecuados se incluyen acrilatos de uretano alifático o aromático, acrilatos de poliéster, acrilatos de poliéster y acrilatos de epoxi (como acrilato de epoxi bisfenol A). Entre los ejemplos de monómeros de acrilato adecuados se incluyen diacrilato de hexanediol, tetracrilato de trimetilolpropano, triacrilato de dilolpropano, pentacrilato de pentaeritritol, acrilatos de poliéster, como triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, triacrilato de glicerol-propoxilato, tetracrilato de pentaeritritol etoxilado y epoxiacrilatos, como diacrilato 25 de dianol (= diacrilato de 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil] propano, Ebecryl 150 de UCB) y glicol diacrilatos, como diacrilato de tripripilenglicol.

Asimismo, las composiciones de la presente invención contienen preferentemente un sinergista, como un aminoacrilato o un éster de ácido dimetilaminobenzoico, como bien saben los expertos en la materia. Preferentemente, el sinergista será un éster de ácido dimetilaminobenzoico, en caso de una tinta de impresión, o un aminoacrilato, en el caso de un barniz. Algunas tintas, como las empleadas en aplicaciones de impresión flexográfica, pueden contener ambos tipos de amina.

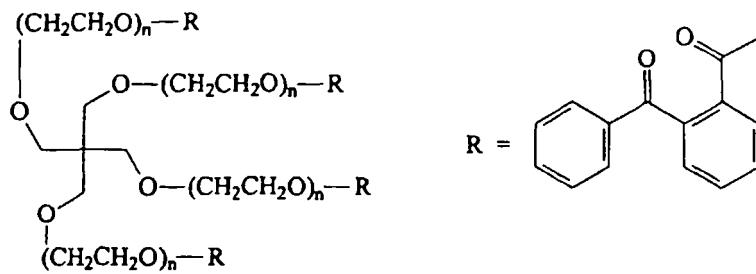
La cantidad de monómero u oligómero curable por radiación, de fotoiniciador, de sinergista y de colorante opcional varía en función del tipo de barniz o tinta, del equipo específico que va a emplearse para su aplicación y de la aplicación en sí. Sin embargo, normalmente la cantidad de fotoiniciador en conjunto con el sinergista corresponde a entre el 1% y el 20% del peso total de la composición.

Cuando se emplean en barnices y tintas, los fotoiniciadores multifuncionales de fórmula (I) incluyen normalmente, como componentes adicionales a aquellos que ya se ha indicado, uno o más pigmentos, ceras, estabilizadores y fluidificantes, como por ejemplo los que se describen en Printing Ink Manual, cuarta edición, Leach R. H. *et al.* (eds.), Van Nostrand Reinhold, Wokingham, (1988).

La presente invención quedará mejor ilustrada con los siguientes ejemplos, aunque no son los únicos. En las fórmulas dadas en los Ejemplos, n representa un grado de polimerización que puede calcularse aproximadamente a partir del peso molecular (PM) del compuesto.

Ejemplo comparativo 1

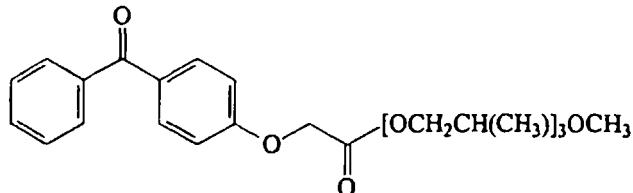
50



55

60 Se refluxaron azeotrópicamente 79,1 g (0,35 mol) de ácido 2-benzoylbenzoico y 79,6 g (0,1 mol) de pentaeritritol etoxilado (nivel de etoxilación: 15/4; PM: 796) en 500 ml de tolueno empleando 3,0 g de catalizador de ácido metanossulfónico durante 24 horas. A continuación, se filtró la solución y se eliminó la totalidad del disolvente mediante un evaporador rotatorio al vacío, para obtener un líquido de color pajizo pálido. El producto fue analizado mediante Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento (HPLC, por sus siglas en inglés) y Cromatografía de Permeación en Gel (GPC, por sus siglas en inglés).

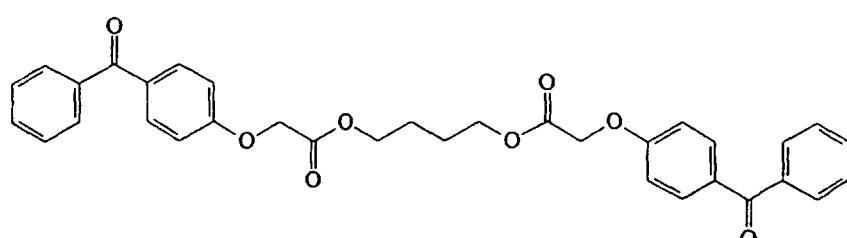
Ejemplo comparativo 2



Se reflujoaron azeotrópicamente 20,16 g (0,079 mol) de 4-carboximetoxibenzoferona y 15,45 g (0,075 mol) de ester monometílico de tripropilenglicol en 300 ml de tolueno empleando 0,8 g de catalizador de ácido p-toluenosulfónico durante 6,5 horas. A continuación, se lavó dos veces la solución con 200 ml de 0,1 M de hidróxido de sodio acuoso y dos veces con 200 ml de agua desionizada. Después, la capa de tolueno fue secada sobre sulfato de magnesio anhidro y filtrada antes de eliminar la totalidad del disolvente mediante evaporador rotatorio al vacío, para obtener 24,8 g de un líquido de color amarillo claro.

El producto fue analizado mediante HPLC.

20 Ejemplo comparativo 3



Se refuyeron azeotrópicamente 10,75 g (0,042 mol) de 4-carboximetoxibenzoferona y 1,8 g (0,02 mol) de 1,4-butanol en 150 ml de tolueno empleando 0,4 g de catalizador de ácido p-toluenosulfónico durante 7 horas. En el enfriamiento precipitó un sólido, que fue recogido mediante filtración. A continuación, se redissolvió este producto bruto en diclorometano y se lavó dos veces con 200 ml de 0,1 M de hidróxido de sodio acuoso y dos veces con 200 ml de agua desionizada. Tras secarlo sobre sulfato de magnesio anhídrico y filtrarlo, se eliminó la totalidad del disolvente mediante evaporador rotatorio al vacío, para obtener 8,1 g de un sólido de color blanco.

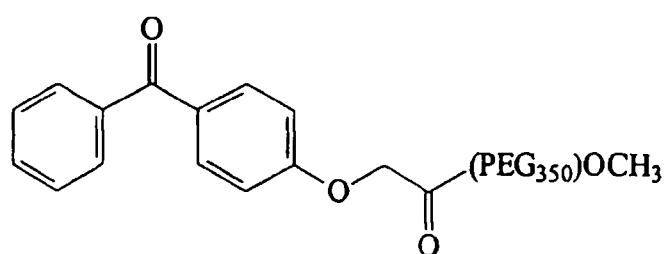
40 El producto fue analizado mediante HPLC.

Ejemplo comparativo 4

Solubilidad del producto del ejemplo comparativo 3

Se evaluó la solubilidad del producto del ejemplo comparativo 3 en una fórmula tipo de barniz de sobreimpresión de curado por radiación UV con un 25% de un oligómero de epoxiacrilato (CN104A80 ex Cray-Valley) y un 8% de un sinergista de aminoacrilato (Actilane 715 ex Akcros Chemicals) equilibrado con el monómero de triacrilato de glicerolpropoxilato (GPTA). Los barnices con una cantidad del 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7% de fotoiniciador se prepararon y calentaron en un agitador de placa calentadora a una temperatura de 100°C, ya que es necesario disolver la totalidad del fotoiniciador. Tras dejarlo a temperatura ambiente durante 72 horas, el fotoiniciador volvió a aparecer en las soluciones de todas las muestras, salvo en la que contenía un 1% de fotoiniciador.

Ejemplo comparativo 5



Se refuyeron azeotrópicamente 14,08 g (0,055 mol) de 4-carboximetoxibenzofenona y 17,5 g (0,05 mol) de ester monometílico de polietenglicol 350 en 200 ml de tolueno empleando 0,6 g de catalizador de ácido p-toluenosulfónico

ES 2 292 804 T3

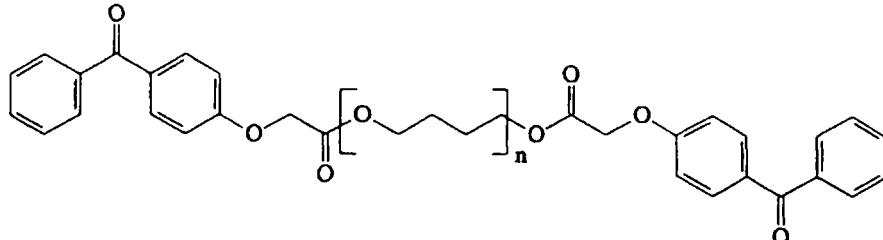
durante 7,5 horas. A continuación, se lavó dos veces la solución con 200 ml de 0,1 M de hidróxido de sodio acuoso y una vez con 200 ml de agua desionizada. Tras secarlo sobre sulfato de magnesio anhidro y filtrarlo, se eliminó la totalidad del disolvente mediante evaporador rotatorio al vacío, para obtener 23,56 g de un sólido de color amarillo pálido con un bajo nivel de viscosidad.

5

El producto fue analizado mediante HPLC.

Ejemplo 1

10



15

20

25

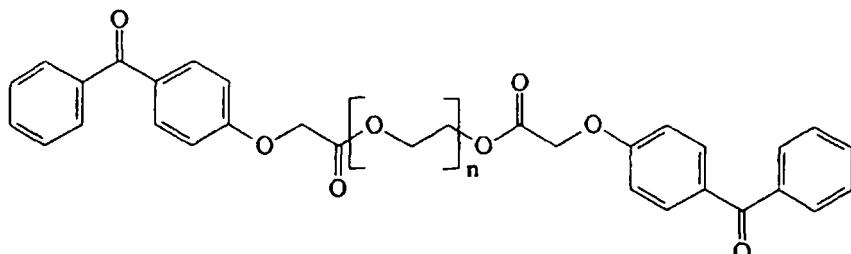
Se refluxaron azeotrópicamente 179,2 g (0,7 mol) de 4-tetrahidrofurano (carboximetoxibenzofenona de PM medio) y 87,5 g (0,35 mol) de poli-250 en 2.500 ml de tolueno empleando 3,0 g de catalizador de ácido p-toluenosulfónico durante 11 horas. A continuación, se lavó dos veces la solución con 500 ml de 0,1 M de hidróxido de sodio acuoso y dos veces con 200 ml de agua desionizada. A continuación, se mezcló azeotrópicamente la solución hasta secarla y se eliminó la totalidad del disolvente mediante un evaporador rotatorio al vacío, para obtener 244,06 g de un líquido de color pajizo claro.

El producto fue analizado mediante HPLC.

30

Ejemplo 2

35



40

45

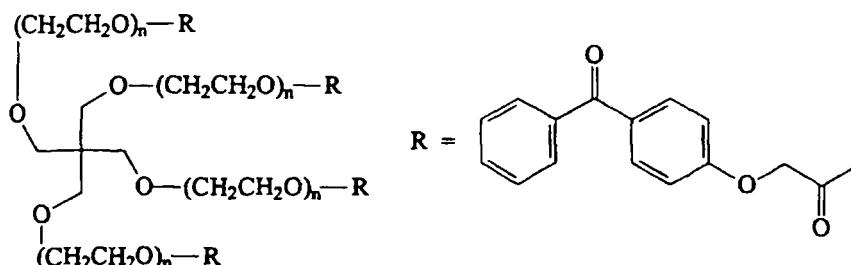
50

Se refluxaron azeotrópicamente 26,88 g (0,105 mol) de 4-carboximetoxibenzofenona y 10,0 g (0,05 mol) de polietilenglicol (PM medio: 200) en 300 ml de tolueno empleando 0,4 g de catalizador de ácido p-toluenosulfónico durante 5,5 horas. A continuación, se lavó dos veces la solución con 250 ml de 0,1 M de hidróxido de sodio acuoso y dos veces con 250 ml de agua desionizada. Después, la solución fue secada sobre sulfato de magnesio anhidro y filtrada, y se eliminó la totalidad del disolvente mediante un evaporador rotatorio al vacío, para obtener 30,5 g de un aceite de color pajizo claro de alta viscosidad.

55

Ejemplo 3

60

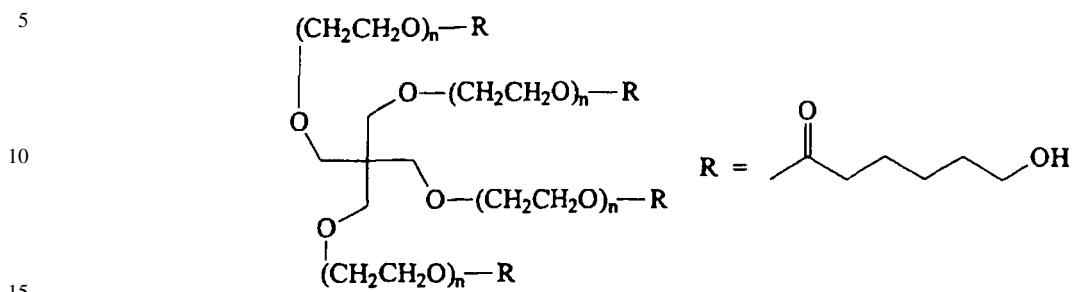


65

Se refluxaron azeotrópicamente 17,92 g (0,07 mol) de 4-carboximetoxibenzofenona y 11,52 g (0,02 mol) de etoxilato de pentaeritritol (PM medio: 576) en 200 ml de tolueno empleando 0,5 g de catalizador de ácido p-toluenosulfónico durante 10 horas. A continuación, se lavó dos veces la solución con 250 ml de 0,1 M de hidróxido de sodio acuoso y dos veces con 250 ml de agua desionizada. Después, la solución fue secada sobre sulfato de magnesio anhidro y filtrada, y se eliminó la totalidad del disolvente mediante un evaporador rotatorio al vacío, para obtener un aceite de color pajizo claro con un elevado nivel de viscosidad.

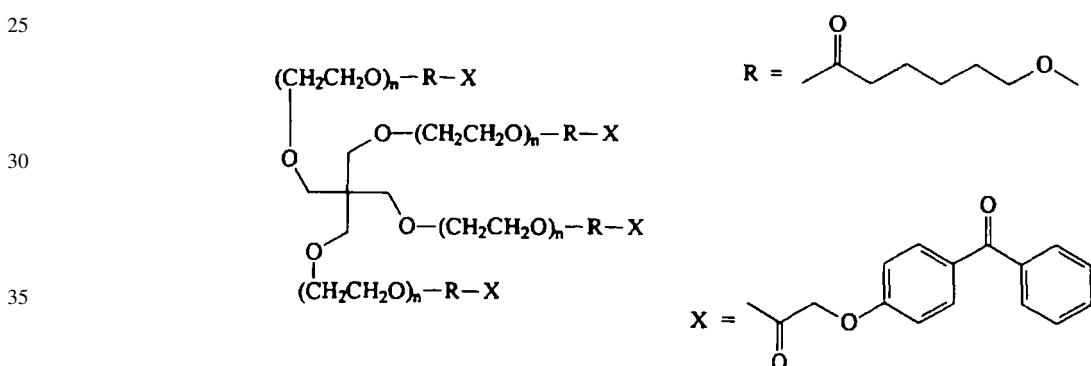
El producto fue analizado mediante HPLC.

Ejemplo 4



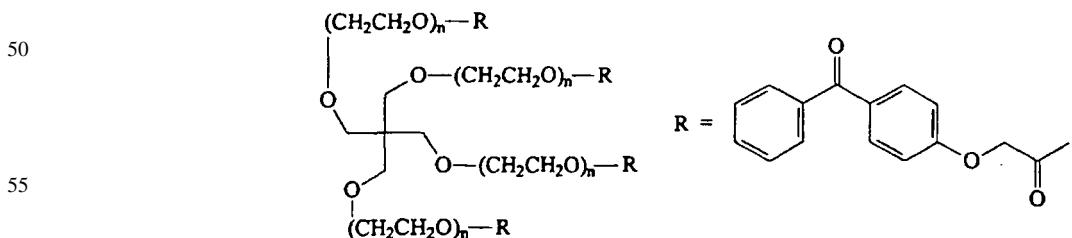
Se refuyeron azeotrópicamente 26,4 g (0,1 mol) de etoxilato de pentaeritritol (PM medio: 264) y 102,6 g (0,9 mol) de á-caprolactona en 300 ml de tolueno empleando 0,1 g de hidroxitolueno butilado (BHT, por sus siglas en inglés) y 6 gotas de isopropóxido de titanio durante 12,5 hours. Se eliminó la totalidad del disolvente mediante un evaporador rotatorio al vacío, para obtener un líquido de color pálido con un bajo nivel de viscosidad. El análisis mediante GPC confirmó que el peso molecular de la región era de 2000 una.

Ejemplo 5



40 Se refuyeron azeotrópicamente 44 g (0,172 mol) de 4-carboximetoxibenzenofona y 55,4 g del material preparado en el ejemplo 4 en 500 ml de tolueno empleando 0,5 g de catalizador de ácido p-toluenosulfónico durante 6 horas. A continuación, se lavó dos veces la solución con 500 ml de 0,1 M de hidróxido de sodio acuoso y dos veces con 250 ml de agua desionizada. A continuación, se mezcló azeotrópicamente la solución hasta secarla, se la filtró y se eliminó la totalidad del disolvente mediante un evaporador rotatorio al vacío, para obtener 87 g de un aceite incoloro de baja viscosidad.

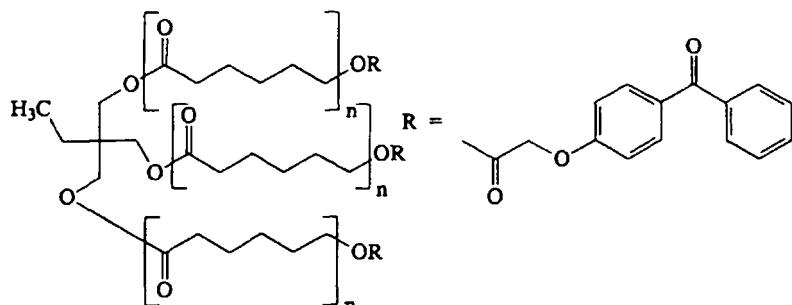
Ejemplo 6



Se refuyeron azeotrópicamente 17,92 g (0,07 mol) de 4-carboximetoxibenzoferona y 15,92 g (0,02 mol) de etoxilato de pentaeritritol (PM medio: 796) en 250 ml de tolueno empleando 0,3 g de catalizador de ácido p-toluenosulfónico durante 4 horas. A continuación, se lavó dos veces la solución con 200 ml de 0,1 M de hidróxido de sodio acuoso y dos veces con 200 ml de agua desionizada. Después, la solución fue secada sobre sulfato de magnesio anhídrico y filtrada, y se eliminó la totalidad del disolvente mediante un evaporador rotatorio al vacío, para producir un aceite de color pajizo claro con un elevado nivel de viscosidad.

65

Ejemplo 7



ES 2 292 804 T3

TABLA 1

Fotoiniciador	Número de pasadas para conseguir un curado completo
Benzofenona	4
Speedcure MBB	5
IRR261	7
Ejemplo comparativo 1	8
Ejemplo comparativo 2	7
Ejemplo comparativo 5	7
Ejemplo 1	5
Ejemplo 2	6
Ejemplo 3	5
Ejemplo 5	6
Ejemplo 6	6
Ejemplo 7	7
Ejemplo 8	6

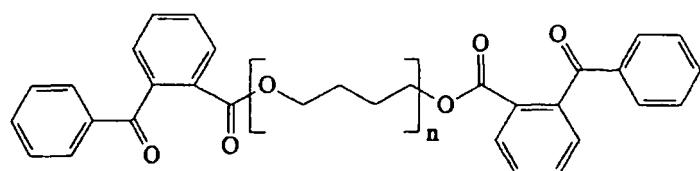
Los resultados indican que el curado de los compuestos de la presente invención es al menos igual de rápido que el de los ejemplos comparativos. El curado de todos los compuestos es al menos igual de rápido que el de la alternativa a la benzofenona más común (benzofenona acrilada: IRR261) y, en dos casos, es tan rápido como el de la alternativa a la benzofenona más reactiva (Speedcure MBB).

Todos los ejemplos presentan un olor de curado muy suave en comparación con la benzofenona. Todos los ejemplos presentan un nivel de amarilleo en el curado similar.

Ejemplo 10

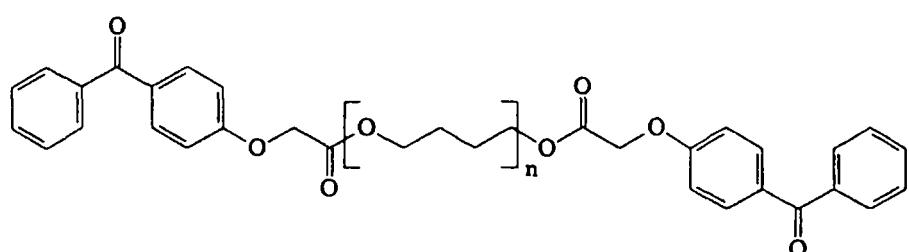
Comparación de las velocidades de reacción

(a) Fotoiniciador multifuncional compuesto a base de ácido benzoilbenzoico



Se refluxaron azeotrópicamente 6,78 g (0,03 mol) de ácido 2-benzoilbenzoico y 3,75 g (0,015 mol) de poli-tetrahidrofurano (PM medio: 250) en 150 ml de tolueno empleando 0,1 g de catalizador de ácido p-toluenosulfónico durante 23,5 horas. Se tomaron muestras de la solución periódicamente para su análisis.

(b) Fotoiniciador multifuncional compuesto a base de carboximetoxibenzofenona



ES 2 292 804 T3

Se refluxaron azeotrópicamente 7,68 g (0,03 mol) de 4-carboximetoxibenzofenona y 3,75 g (0,015 mol) de polietrahidrofurano (PM medio: 250) en 150 ml de tolueno empleando 0,1 g de catalizador de ácido p-toluenosulfónico durante 23,5 horas. Se tomaron muestras de la solución periódicamente para su análisis.

5 (c) *Análisis*

Las dos reacciones se llevaron a cabo a la vez. Se tomaron muestras de ambas reacciones y se analizaron mediante HPLC, donde los cromatogramas generados a 300 nm se dividieron en tres regiones distintas: material de partida de benzofenona de función ácido, producto esterificado monofuncional y producto esterificado difuncional. La Figura 1, que se adjunta a la presente, muestra un gráfico de la formación del producto esterificado difuncional de cada tipo de ácido benzofenónico.

Queda claro que el grupo ácido carboxílico alifático de la benzofenona de los compuestos de la presente invención esterificó mucho más fácilmente que los ácidos carboxílicos aromáticos, como el del ácido 2-benzoilbenzoico.

15 Ejemplo 11

Análisis de la migración por contacto de los fotoiniciadores

20 Se preparó una fórmula de barniz basada en la fórmula siguiente:

Oligómero de epoxiacrilato, CN104A80 de Cray-Valley	25%
Triacrilato de glicerol propoxilato (GPTA)	59,9%
Sinergista de aminoacrilato, Actilane 715 ex Cognis	8%
Aditivo de deslizamiento, Tegorad 2500	0,1%
Fotoiniciador	7%

Las fórmulas se aplicaron a un sustrato de cartón "Incada Silk 260 gsm" de Iggesund empleando un número 0 de "K bar". Las impresiones fueron curadas con 3 pasadas a 80 m/minuto mediante una lámpara de arco de mercurio de presión media de una potencia de 280 W/pulgadas fijada a plena potencia.

35 A continuación, las muestras de impresión fueron expuestas a un análisis de migración por contacto, donde el barniz curado entra en contacto con un susceptor de papel de filtro y después se envuelve con papel de aluminio. Se apilaron varios envoltorios y se mantuvieron a una presión de 10 toneladas durante 72 horas en un "Specac".

40 A continuación, el susceptor fue puesto en remojo durante 24 horas en acetonitrilo para redisolver todo fotoiniciador migrado. Todo esto fue más adelante cuantificado mediante HPLC y expresado en gramos de fotoiniciador por área de impresión.

45 Los niveles de migración por contacto de los fotoiniciadores se muestran en la Tabla 2:

TABLA 2

Resultados de la migración por contacto de varios fotoiniciadores		
Fotoiniciador	Funcionalidad del fotoiniciador	Migración por contacto sobre papel (mg/m ²)
Benzofenona	1	12
Speedcure MBB	1	15
Ejemplo comparativo 5	1	6.4
Ejemplo 1	2	1.03
Ejemplo 3	4	0.10

60 Los resultados de la Tabla 2 demuestran claramente que los fotoiniciadores multifuncionales de la presente invención presentan una tendencia a la migración mucho menor en comparación con los fotoiniciadores monofuncionales que existen en el mercado, como la benzofenona y el Speedcure MBB. Los fotoiniciadores de la presente invención presentan también una tendencia a la migración mucho menor en comparación con los fotoiniciadores poliméricos

ES 2 292 804 T3

monofuncionales, como el del ejemplo comparativo 5, lo que indica que una funcionalidad funcionalidad del fotoini-ciador tiene mayor peso a la hora de conseguir una migración baja que los grupos poliméricos.

Ejemplo 12

5 *Análisis de la migración en fase de vapor de los fotoiniciadores*

Se prepararon muestras de impresiones curadas como se describe en el ejemplo 11 para las mismas muestras. Se colocaron muestras de 50 cm² en un plato Petri y se cubrieron con 1,0 g de Tenax. A continuación, se calentaron a 10 180°C durante 10 minutos y se extrajo el Tenax mediante éter de dietilo, antes de cuantificar el fotoiniciador mediante HPLC.

La Tabla 3 muestra los niveles de migración de los fotoiniciadores en fase de vapor.

15 TABLA 3

Resultados de la migración en fase de vapor de los fotoiniciadores			
	Fotoiniciador	Funcionalidad del fotoiniciador	
20	Benzofenona	1	50
25	Speedcure MBB	1	144
30	Ejemplo comparativo 5	1	=<21 5
35	Ejemplo 1	2	No detectado*
	Ejemplo 3	4	No detectado**
40	* Límite de detección ~ 1,0 mg/m ²		10
45	** Límite de detección ~ 0,1 mg/m ²		

40 Los resultados de la Tabla 3 demuestran que los fotoiniciadores multifuncionales de la presente invención presentan una migración en fase vapor muy baja (no detectada) en comparación con la de los fotoiniciadores monofuncionales que existen en el mercado, 20 como la benzofenona y el Speedcure MBB. Asimismo, el Ejemplo Comparativo 5 demuestra una migración en fase vapor muy inferior en comparación con la de la benzofenona y el Speedcure MBB, pero, aunque fue detectada, la coelución con otro componente entorpeció la correcta cuantificación.

50

55

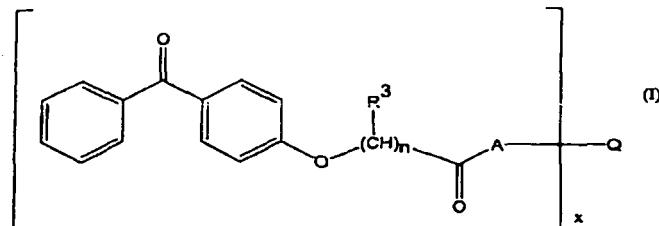
60

65

REIVINDICACIONES

1. Componentes del fotoiniciador de fórmula (I):

5



10

15

donde:

n es un número entre 1 y 6,

R^3 representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo y, cuando n es superior a 1, los grupos o átomos representados por R^3 pueden ser iguales o distintos entre sí;

A representa un grupo de fórmula $-[O(CH_2CH_2R^1)_a]y-$, $-[O(CH_2)bCO]y-$, o $-[O(CH_2)bCO](y-1)-[O(CH_2CH_2R^1)_a]-$, donde:

R^1 o R^2 representan, uno, un átomo de hidrógeno, y el otro, un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo;

a es un número entre 1 y 2;

b es un número entre 4 y 5;

Q es un residuo de un compuesto de polihidroxi con entre 2 y 6 grupos hidroxi;

x es un número superior a 1, pero no superior al número de grupos hidroxilo disponibles en Q y sus esteres.

Cuando x sea mayor que 1 pero menor de 2, y sera un número entre 1 y 10; cuando x sea mayor de 2, será un número entre 3 y 10;

y sus esteres.

2. Compuestos según la reivindicación 1, donde n es igual a 1.

3. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 2, donde R^3 representa un átomo de hidrógeno.

4. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde n es un número entre 2 y 6 y un grupo R^3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo, y el otro u otros R^3 representan átomos de hidrógeno.

5. Compuestos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde x es igual a 2 e y es un número entre 1 y 10.

6. Compuestos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde y es un número entre 3 y 10.

7. Compuestos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde A representa un grupo de fórmula $-[O(CH_2CH_2R^1)_a]y-$, donde a es un número entero entre 1 y 2 e y es un número entre 3 y 10.

8. Compuestos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde A representa un grupo de fórmula $[OCH_2CH_2]_y-, -[CH_2CH_2CH_2CH_2]_y-$ o $-[OCH-[OCH CH_2]_y]-$, donde y es un número entre 3 y 10.

9. Compuestos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde A representa un grupo de fórmula $-[OCH_2)bCO]y-$, donde b es un número entre 4 y 5 e y es un número entre 3 y 10.

10. Compuestos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde A representa un grupo de fórmula $-[O(CH_2)bCO](y-1)-[O(CH_2CH_2R^1)_a]-$, donde a es un número entre 1 y 2, b es un número entre 4 y 5 e y es un número entre 3 y 10.

11. Compuestos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde y es un número entre 3 y 6.

ES 2 292 804 T3

12. Compuestos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el peso molecular del residuo Q-(A)-x no es superior a 2000.
13. Compuestos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde Q es un residuo de etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, di-trimetilolpropano, pentaeritritol o di-pentaeritritol.
14. Una composición líquida curable por energía, que incluye:
- 10 (a) un componente polimerizable que sea al menos un monómero u oligómero etilénicamente insaturados; y
(b) un fotoiniciador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
- 15 15. Una composición líquida curable por energía de acuerdo con la reivindicación 14, que sea un barniz.
16. Una composición líquida curable por energía de acuerdo con la reivindicación 14, que sea una tinta de impresión.
- 20 17. Un proceso para la preparación de una composición polimérica curada mediante exposición a la radiación de dicha composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16.
18. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 17, donde la radiación es ultravioleta.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tasas comparativas de esterificación con poli THF (250)

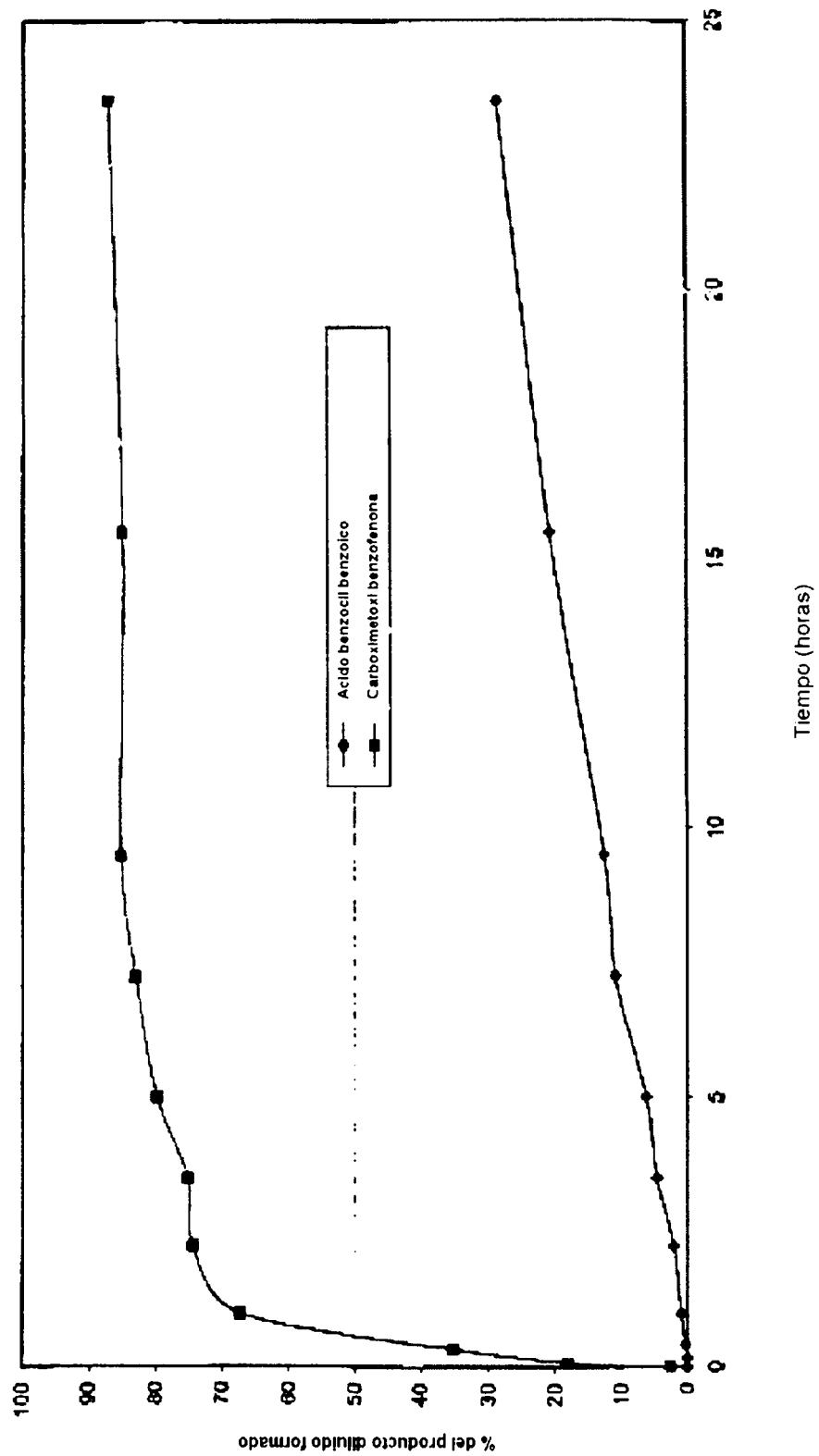


Figura 1