



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 289 905**

② Número de solicitud: 200502910

⑤ Int. Cl.:

C07D 309/34 (2006.01)

C07D 335/02 (2006.01)

C07D 345/00 (2006.01)

C08F 2/48 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **24.11.2005**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **01.02.2008**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.02.2008

⑦ Solicitante/s: **EXOTECH, S.L.**
Enric Valor, nº 2 - Bajo
46120 Alborai, Valencia, ES

⑦ Inventor/es: **Aprile, Carmela;**
Carbonell Llopis, Esther;
Corma Canos, Avelino;
García Gómez, Hermenegildo y
Pastor Rubio, Vicente

⑦ Agente: **Ungría López, Javier**

⑤ Título: **Composición que comprende un compuesto fotoactivo y un coiniador y su uso como fotoiniador.**

⑤ Resumen:

Composición que comprende un compuesto fotoactivo y un coiniador y su uso como fotoiniador.

La presente invención se refiere a una composición química caracterizada porque comprende al menos:

- un primer componente que es al menos un compuesto fotoactivo seleccionado entre una sal de pirilio, una sal de tiopirilio, una sal de selenopirilio, una sal de teluropirilio, y una sal de las anteriores sustituida, y

- un segundo componente que es al menos un coiniador seleccionado entre uno o varios de los siguientes:

- aminas

- sales de iodonio,

- sales de fosfonio,

- sales de sulfonio,

- sales de amonio cuaternario,

- poliéteres cíclicos,

- poliaminas cíclicas y

- combinaciones de los mismos,

y a su uso como fotoiniadores.

ES 2 289 905 A1

DESCRIPCIÓN

Composición que comprende un compuesto fotoactivo y un coiniador y su uso como fotoiniciador.

5 Campo de la invención

La presente invención se engloba en el área de la preparación de nuevos fotoiniciadores para el curado o fraguado fotoquímico de pinturas, barnices, bases o formulaciones pigmentadas que se utilizan para producir recubrimientos de superficies. La adición de estos fotoiniciadores y coiniadores a la pintura, barniz ó base, pigmentada ó no, permite
10 efectuar mediante iluminación la polimerización, entrecruzamiento o endurecimiento de aquellos componentes del recubrimiento que contengan dobles enlaces C=C.

Estado de la técnica anterior a la invención

15 Entre las técnicas para conseguir la formación de películas poliméricas que actúen como recubrimiento de superficies destacan las que se basan en la polimerización de un componente de la pintura conteniendo enlaces dobles C=C (*Photosensitive layers*. Allan, J. A. Van; Natale, C. C.; Rauner, F. J. (Kodak, Soc. Anon.). (1963), 48 pp. BE 623972 19630215 Patent language unavailable. Priority: US 19611023. CAN 63:55165 AN 1965:455165)(Monroe, Bruce M.; Weed, Gregory C. *Photoinitiators for free-radical-initiated photoimaging systems*. Chemical Reviews (Washington, DC, United States) (1993), 93(1), 435-48.) (*Aromatic keto compounds as initiators in photopolymerizations*. Ange-
20 wandte Chemie, International Edition in English (1972), 11(11), 974-8).

Esta polimerización transcurre mediante un mecanismo en cadena donde un intermediario de reacción ataca a un doble enlace C=C de una molécula presente en la formulación de la pintura, barniz, base ó precursor del recubrimiento
25 generando a su vez otro intermediario de la misma naturaleza que el anterior pero de mayor peso molecular ya que incorpora en su estructura una nueva molécula de precursor. El ciclo de propagación del mecanismo en cadena tiene lugar un número suficiente de veces para producir la unión covalente a través de los dobles enlaces C=C del número necesario de componentes individuales que conduzcan al endurecimiento de la película.

30 Entre los intermediarios que están implicados más frecuentemente en el ciclo de propagación del mecanismo en cadena se encuentran los radicales del carbono, pudiendo generarse el primer radical bien térmica o fotoquímicamente.

La polimerización o fraguado fotoquímico presenta entre otras las siguientes ventajas potenciales que hacen de este proceso una tecnología industrialmente atractiva: i) simplicidad del proceso, ii) una alta velocidad y rentabilidad
35 del procesado, iii) gran uniformidad en la película formada, y iv) alta adherencia del recubrimiento a la superficie del sustrato.

A pesar de las ventajas iniciales del curado fotoquímico, este procedimiento de fraguado sólo es actualmente aplicable como norma general a formulaciones y bases transparentes que permitan que la luz ultravioleta o visible se
40 transmita a través de toda la película del recubrimiento de manera que se produzca la polimerización de una manera homogénea en todo el perfil de capa fina a fraguar.

En este sentido, una de las limitaciones actuales del curado fotoquímico de recubrimientos se encuentra en el empleo de bases pigmentadas donde además del precursor insaturado conteniendo los dobles enlaces a entrecruzar,
45 las formulaciones incluyen unos componentes particulados en suspensión que son los responsables de la apariencia visual de color en la base. La presencia de estos pigmentos en suspensión reduce considerablemente la capacidad de penetración de la luz en el seno del recubrimiento antes del fraguado por lo que la fotopolimerización, caso de ocurrir, sólo tiene lugar en una capa externa muy fina y no en toda la profundidad del recubrimiento que típicamente tiene un grosor entre 20 y 1000 micrómetros. Particularmente desfavorable es el caso donde los pigmentos son de color negro
50 o azul, ya que en estos casos no existe ninguna ventana de radiaciones con longitud de onda tal que pueda transmitirse a través del recubrimiento en todo su perfil.

En vista de lo anterior, resulta de interés desarrollar nuevos fotoiniciadores para la obtención de recubrimientos pigmentados cuya actividad sea tal que forme una película uniforme de espesor milimétrico ó submilimétrico con una
55 fuerte adherencia a un sustrato y completamente fraguada en el seno de todo el recubrimiento y que se produzca el fraguado mediante exposición de una formulación precursora fluida a la luz ultravioleta o visible. Estos tipos de fotoiniciadores serían aplicables para el curado de pinturas cuyas formulaciones contengan dobles enlaces C=C y donde la presencia de pigmentos hace ineficaz el empleo de las sustancias fotoiniciadoras de las que se dispone actualmente de forma comercial. Obviamente estos fotoiniciadores serían incluso más activos en el caso de formulaciones, barnices,
60 pinturas o bases que fueran transparentes ó presentaran una menor absorbancia a las radiaciones visibles.

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a una composición química caracterizada porque comprende al menos:

65 - un primer componente que es al menos un compuesto fotoactivo seleccionado entre una sal de pirilio, una sal de tiopirilio, una sal de selenopirilio, una sal de teluropirilio, y una sal de las anteriores sustituida, y

ES 2 289 905 A1

- un segundo componente que es al menos un coiniador seleccionado entre uno o varios de los siguientes:

- aminas
- 5 - sales de iodonio,
- sales de fosfonio,
- 10 - sales de sulfonio,
- sales de amonio cuaternario,
- poliéteres cíclicos,
- 15 - poliaminas cíclicas y
- combinaciones de los mismos,

y a su uso como fotoiniciadores

20 Estos compuestos adecuadamente sustituidos en el anillo heterociclo por grupos arilo, alquilo, oxigenados, nitrogenados o heteroátomos tienen capacidad de actuar como fotoiniciadores capaces de producir la fotopolimerización y curado fotoquímico de bases para recubrimientos pigmentados por polimerización de dobles enlaces C=C.

25 **Descripción de la invención**

La presente invención se refiere a una composición química caracterizada porque comprende al menos:

30 - un primer componente que es al menos un compuesto fotoactivo seleccionado entre una sal de pirilio, una sal de tiopirilio, una sal de selenopirilio, una sal de telurapirilio, y una sal de las anteriores sustituida, y

- un segundo componente que es al menos un coiniador seleccionado entre uno o varios de los siguientes:

- 35 - aminas
- sales de iodonio,
- sales de fosfonio,
- 40 - sales de sulfonio,
- sales de amonio cuaternario,
- 45 - poliéteres cíclicos,
- poliaminas cíclicas y
- combinaciones de los mismos.

50 En la presente memoria el término "pirilio" puede significar tanto el compuesto concreto con un átomo de oxígeno en el heterociclo, como sus análogos con un átomo de otro elemento anfígeno.

55 El fotoiniciador de pirilio tiene una estructura como la indicada en el esquema 1. El heterociclo puede tener otro heteroátomo de la familia de los anfígenos reemplazando al oxígeno del pirilio y, por tanto puede ser un derivado de tiopirilio, selenopirilio o teluropirilio.

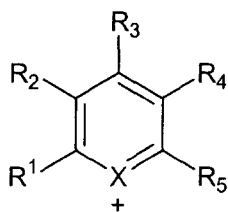
60

65

ES 2 289 905 A1

Esquema 1

Estructura química de las sales de pirilio y derivadas objeto de la presente invención



R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 : alquilo, arilo, heteroátomo

X: O, S, Se, Te

15
Anion⁻

Anión: haluro, HSO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , etc.

20 El primer componente comprende preferentemente un heterociclo sustituido al menos por un grupo seleccionado entre:

- alquilo entre uno y 20 carbonos sustituido o no sustituido,

- uno o más arilos derivados del benceno o heterociclos

25 - un grupo oxigenado, tales como hidroxilo, grupos alcoxi, ariloxi o combinaciones de los mismos

- un grupo nitrogenado, tales como uno o más de los siguientes: grupos amino, aminas secundarias o terciarias, amidas, hidroxilamina o hidracina,

30 - uno o más haluros, y

- combinaciones de los mismos.

35 Según realizaciones preferentes de la invención, el primer componente comprende un heterociclo sustituido con uno o más halógenos, preferentemente iodo.

40 Según realizaciones preferentes adicionales de la invención, la composición química tiene como primer componente una sal pirilio con uno más sustituyentes fenilo sustituido con uno o más átomos de halógeno, preferentemente iodo; o una sal de tiopirilio con uno más sustituyentes fenilo sustituido con uno o más átomos de halógeno, preferentemente con un sustituyente 4-iodofenilo.

45 De manera especialmente preferida, la composición química tiene como primer componente un compuesto seleccionado entre tetrafluoroborato de 2,4,6-tris(4-iodofenil)pirilio, tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)pirilio, hexafluorofosfato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)pirilio, tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)tiopirilio, tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)pirilio, y tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)tiopirilio.

50 En realizaciones particulares de la composición química de la invención, el coiniador es preferentemente una o más aminas terciarias.

55 En otras realizaciones particulares preferidas de la composición química el coiniador es uno o más haluros de amonio, tales como yoduro de tetrametilamonio, bromuro de tetrametilamonio y cloruro de tetrametilamonio.

Un coiniador especialmente preferido es bromuro de tetrabutilamonio.

En la composición química de la invención, el primer componente puede estar acompañado de un anión de compensación de carga seleccionado entre un anión orgánico, un anión inorgánico y un complejo metálico.

60 Una composición química especialmente preferida es una que comprende tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)pirilio, bromuro de tetrabutilamonio y tetra-1,4,7,10-azaciclododecano.

Una composición química adicional especialmente preferida es una que comprende tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)tiopirilio y bromuro de tetrabutilamonio.

65 La presente invención se refiere también a un compuesto químico que es una sal de un heterociclo seleccionado entre pirilio, tiopirilio, selenopirilio y teluropirilio que comprende uno o más sustituyentes fenilo sustituido con uno o más átomos de halógeno, preferentemente sustituyentes iodofenilo.

ES 2 289 905 A1

De manera preferente dicho compuesto químico está seleccionado entre tetrafluoroborato de 2,4,6-tris(4-iodofenil)pirilio, tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)pirilio, hexafluorofosfato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)pirilio, tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)tiopirilio, tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)pirilio y tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)tiopirilio.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para la síntesis de un compuesto químico como se ha descrito anteriormente, caracterizado por que comprende una o más de las siguientes reacciones:

- una condensación aldólica de acetofenonas y benzaldehídos sustituidos usando ácidos de Brönsted o de Lewis como catalizadores.
- una adición de Michael entre chalconas y acetofenonas sustituidas usando ácidos de Brönsted o de Lewis como catalizadores.
- un ataque electrófilo de un catión heterocíclico con estructura de pirilio, tiapirilio, selenapirilio o telurapirilio, que posee libre la posición 4 sobre un anillo aromático sustituido susceptible de sufrir sustitución electrófila aromática
- una sustitución de un heteroátomo de un heterociclo de seis miembros por otro heteroátomo seleccionado entre oxígeno, azufre, selenio y telurio, y
- una sustitución de un anión de compensación de carga mediante un procedimiento de intercambio iónico sin alterar la naturaleza del anillo heterociclo.

Tanto las composiciones definidas como los compuestos definidos anteriormente se pueden usar como fotoiniciadores o en el tratamiento de una superficie; dicha superficie es preferentemente un recubrimiento.

Dicho tratamiento puede comprender la fotopolimerización de un recubrimiento, siendo el recubrimiento un producto seleccionado preferentemente entre pinturas, barnices, bases, bases pigmentadas y bases negras.

Dicho tratamiento puede comprender una polimerización de dobles enlaces C=C, o un fraguado mediante polimerización de dobles enlaces C=C, o un curado mediante polimerización de dobles enlaces C=C, así como un endurecimiento mediante polimerización de dobles enlaces C=C. Adicionalmente dicho tratamiento puede comprender una fotopolimerización mediante el entrecruzamiento de dobles enlaces C=C.

Tanto las composiciones definidas como los compuestos definidos anteriormente se pueden usar en un proceso de fraguado fotoquímico mediante activación con luz ultravioleta o visible.

También se pueden usar como fotoiniciadores en un procedimiento relacionado con fotoquímica, fotolitografía, o fotoserigrafía.

También se pueden usar en un procedimiento en el campo de nanotecnología, por ejemplo, un procedimiento relacionado con dispositivos seleccionados entre celdas solares orgánicas, celdas electroluminiscentes y sensores.

Otro uso de los compuestos y composiciones descritos es como materiales optoelectrónicos.

La combinación del primer componente, fotoiniciador, y el coiniciador es altamente eficaz para producir la fotopolimerización y curado fotoquímico de bases para recubrimientos, pigmentadas ó no, donde el fraguado ocurre por polimerización de dobles enlaces C=C.

Estas sales de pirilio pueden tener uso en otros campos de fotoquímica, fotolitografía, fotoserigrafía y como materiales optoelectrónicos capaces de producir fenómenos de electroluminiscencia, electroquimoluminiscencia, celdas solares, sensores, óptica no lineal, láseres de colorante y en general en aplicaciones donde el fenómeno de absorción de luz por parte de la sal de pirilio y sus análogos da lugar a procesos fotoquímicos de transferencia de energía o electrónica.

En el caso del empleo de la composición de la invención o los compuestos químicos fotoactivos, como componentes en la fotopolimerización de recubrimientos, la absorción de luz puede tener lugar bien en el seno de todo el recubrimiento ó bien sólo en una capa superficial de unos pocos micrómetros de la película correspondiendo a la superficie externa expuesta a la luz. Especialmente en casos de recubrimientos pigmentados opacos, el fenómeno de absorción de luz sólo puede tener lugar en un espesor muy pequeño de la película. Sin embargo, incluso en estos casos más desfavorables donde la penetración de la luz sólo ocurre en la parte más externa de la película, la exposición a la luz ultravioleta-visible de la base pigmentada conteniendo la composición reivindicada produce la polimerización de toda la película en espesores mili- ó submilimétricos. Ello se consigue mediante el empleo de co-iniciadores, donde alguno o algunos de sus componentes tras ser activados por el fotoiniciador de pirilio o derivado difunden a través de toda la capa fina del recubrimiento produciendo el efecto del fraguado en todo el seno de la película.

ES 2 289 905 A1

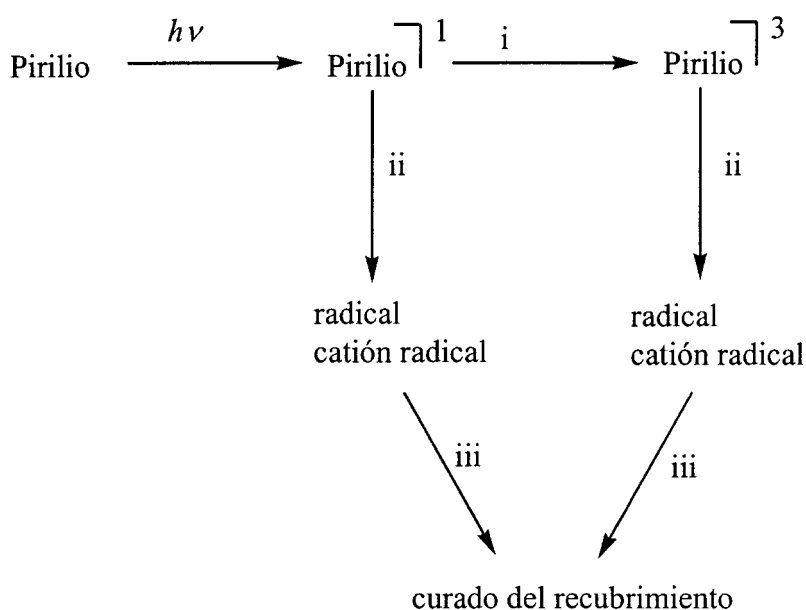
El mecanismo por el que se produce el fraguado por acción del coiniador se basa en gran medida en la fácil y rápida difusión de alguna especie que inicia el fraguado por el seno de la película y que es capaz de llegar a todo el espesor de la misma incluso aunque se forme en la parte externa de la película. Para ello, en el coiniador, además de la posibilidad de incluir aminas terciarias, sales de iodonio, fosfonio ó sulfono, poliéteres y poliaminas cíclicos, la presente invención describe el uso de sales de amonio cuaternaria cuyo anión es capaz de interaccionar con el estado excitado del pirilio. Una realización preferente de la presente invención contiene bromuro de tetrabutilamonio en el coiniador de manera que el bromuro inhibe el estado excitado del pirilio donando un electrón y convirtiéndose en un átomo de bromo que migra y difunde por el seno de toda la película.

El mecanismo por el cual se produce el fraguado en la composición reivindicada se indica en el esquema 2. Tras absorción de luz el fotoiniciador de pirilio alcanza un estado electrónico excitado que inicialmente es de naturaleza singlete, pero que eventualmente puede transformarse en un estado excitado triplete mediante el cruzamiento intersistema. La existencia de estos estados y sus tiempos de vida media han sido establecidos mediante las técnicas de fluorescencia y de destello láser acoplada con detección UV-Vis. El estado excitado triplete es fuertemente inhibido por el oxígeno, por lo que es de esperar que éste estado excitado juegue un papel marginal en la mayoría de los procesos de fotoiniciación a atmósfera ambiente. La fotoiniciación en atmósfera libre de oxígeno aumenta la eficiencia del proceso de fotoiniciación, puesto que en ese caso los estados excitados triplete también dan lugar a la polimerización.

Ambos estados electrónicos del pirilio y derivados son especies fuertemente aceptoras de un electrón. El potencial de oxidación de estos estados excitados depende de su naturaleza (singlete o triplete), del elemento que forma parte del heterociclo y de los sustituyentes presentes en el anillo base, pero en cualquier caso varían en el rango de 1.5 a 2.5 V. Experimentalmente estos potenciales de oxidación han podido ser determinados mediante la energía del estado electrónico excitado, el potencial de oxidación del pirilio en estado fundamental y la aplicación de un simple ciclo termodinámico.

Esquema 2

Etapas del proceso de curado fotoquímico empleando sales de pirilio ó análogos



i: cruzamiento intersistema

ii: transferencia de energía o transferencia monoeléctronica

iii: propagación de la polimerización

Tanto el estado excitado singlete como el triplete pueden interaccionar directamente con el componente del recubrimiento que contiene los dobles enlaces C=C produciendo la formación de un catión radical por transferencia monoeléctronica desde el componente con dobles enlaces C=C hasta el estado excitado del fotoiniciador. El catión

ES 2 289 905 A1

radical así formado evoluciona atacando a otra molécula idéntica con dobles enlaces C=C, con lo que se produce eventualmente el crecimiento molecular y la polimerización.

Alternativamente, el estado electrónico excitado del pirilio actuando como fotoiniciador abstrae un electrón de algún o algunos componentes del coiniador con lo que forma el catión radical u otra especie dependiendo de la naturaleza y composición del coiniador. Este mecanismo de actuación que implica el coiniador es el más importante en bases pigmentadas y produce el fraguado de la capa fina del recubrimiento en todo su espesor siempre que la especie que se forme por activación con el fotoiniciador de pirilio cumpla los requisitos siguientes:

i) tenga una constante de reacción con el fotoiniciador de pirilio elevada de modo que una parte sustancial de los iones pirilio excitados fotoquímicamente en la superficie de la capa fina sean interceptados por algún ó algunos de los componentes del coiniador,

ii) la especie que resulte de la interacción entre el pirilio excitado y el coiniador tenga un tiempo de vida suficientemente elevado en la escala de tiempos de los milisegundos o superior.

iii) La especie que resulte de la interacción tenga un tamaño suficientemente pequeño para que su coeficiente de difusión en el seno de la película sea elevado y por difusión pueda alcanzar todo el espesor del recubrimiento.

iv) la especie que resulta de la interacción del fotoiniciador con el coiniador debe ser suficientemente reactiva como para atacar al precursor con dobles enlaces C=C y producir su polimerización.

Así, por ejemplo, si el coiniador contiene en su composición aniones haluro tales como yoduro, bromuro ó cloruro de tetrametilamonio u otra sal de haluros, la activación fotoquímica del catión pirilio puede generar átomos de halógeno. Estos átomos de halógeno pueden vivir decenas de milisegundos dependiendo de su naturaleza y la concentración en el medio de otras especies. Durante su tiempo de vida y debido a su pequeño tamaño difunden a través de cientos de micrómetros desde el punto en el que fueron generados. Además estos átomos de halógeno son suficientemente reactivos como para adicionarse a dobles enlaces C=C, especialmente a los que tienen una densidad electrónica elevada, por lo que cumplen con los requisitos expuestos anteriormente. De esta manera incluso si la luz sólo activa una capa de espesor muy fino del recubrimiento, la acción del fotoiniciador puede alcanzar toda la película.

Los cationes radicales, cationes, radicales, átomos, protones o cualquier otra especie derivada de la interacción del pirilio en su estado excitado con algún componente del coiniador, difunde desde el punto en el que se formó a través del seno de la película. Especialmente rápida es la difusión de átomos de halógenos que aún habiéndose formado en la parte externa de la película difunden rápidamente por el interior de la película debido a su coeficiente de difusión elevado pudiendo alcanzar todo el espesor de la película una vez formados en una parte de la capa fina.

La composición de la invención añadida a la base, pigmentada ó no, en proporciones en peso entre 0.01 y 1% con respecto a la base es capaz de efectuar el curado fotoquímico de capas finas con espesores entre 20 y 1000 micras que actúen como recubrimiento de superficies.

La presente invención se refiere también a un método de tratamiento de una superficie que comprende disponer sobre ella la composición de la invención o alguno de los compuestos descritos anteriormente y una etapa posterior que comprende una reacción de polimerización o fotopolimerización de dobles enlaces C=C.

Ejemplos

A continuación se describirán ejemplos preferentes de las realizaciones de la presente invención, en los que se describe: i) la síntesis de sales de pirilio que actúan como fotoiniciadores de entrecruzamiento y fraguado de bases, pigmentadas o no, para la formación de recubrimientos mediante polimerización de dobles enlace C=C, ii) composiciones preferentes de fotoiniciador/coiniador que sirven para el curado fotoquímico de bases, pigmentadas o no, mediante polimerización de dobles enlaces C=C, iii) de procedimientos para efectuar el fraguado fotoquímico de bases, pigmentadas o no, y iv) otros usos y aplicaciones de los compuestos de pirilio.

i) Síntesis de fotoiniciadores

Ejemplo 1

Síntesis del tetrafluoroborato de 2,4,6-tris(4-iodofenil)pirilio

A una disolución de 4,4'-diiodochalcona (dos equivalentes) y 4-iodoacetofenona (1 equivalente) en diclorometano (diez veces el peso de los reactivos), se le añade a temperatura ambiente trifluoruro de boro eterato (dos equivalentes). La mezcla se agita magnéticamente y se calienta a temperatura de reflujo durante 5 h. Transcurrido ese tiempo, la disolución se concentra a presión reducida y el residuo se recristaliza en etanol para dar la sal de tetrafluoroborato del triarilpirilio indicado con un rendimiento tras recristalización del 75%.

Alternativamente la misma síntesis puede realizarse en otro disolvente no halogenado tal como acetonitrilo, tolueno, etanol y ácido acético. El trifluoruro de boro puede ser sustituido por ácido sulfúrico.

ES 2 289 905 A1

Ejemplo 2

Síntesis del tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)pirilio

5 Se disuelven en diclorometano la 4-iodoacetofenona y el 4-fenilbenzaldehído en una relación molar 2:1, respectivamente. La relación disolvente a solutos en peso es 10 a 1. A la disolución se le añaden dos equivalentes de trifluoruro de boro eterato y se agita magnéticamente a temperatura de reflujo durante 5 h. Transcurrido este tiempo, el disolvente se elimina a vacío y el sólido resultante se recristaliza de etanol. El rendimiento tras recristalización es de 75%, caracterizándose la sal de pirilio mediante sus datos analíticos y sus propiedades espectroscópicas.

10

El mismo compuesto se puede obtener empleando otros disolventes tales como alcoholes, hidrocarburos aromáticos, nitrilos u otros ácidos diferentes del BF_3 tales como el ácido sulfúrico ó perclórico.

Ejemplo 3

15

Obtención del hexafluorofosfato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)pirilio

El compuesto se obtiene a partir de la sal de tetrafluoroborato por intercambio del anión BF_4^- por PF_6^- . Para ello se prepara una disolución concentrada de la sal de tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)pirilio en diclorometano y se le añade un volumen idéntico de una disolución concentrada de hexafluorofosfato de tetrametilamonio. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante unos minutos y se deja reposar a 0°C durante dos horas. En este tiempo se produce la precipitación de un sólido cuyos datos analíticos corresponden con los del hexafluorofosfato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)pirilio.

Ejemplo 4

Obtención del tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)tiopirilio

El compuesto se obtiene a partir de la sal de pirilio correspondiente por reacción con un reactivo nucleofílico de azufre. Así, se prepara una disolución de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)pirilio en acetonitrilo y se le añade una disolución 0.1 M de hidrogenosulfuro en agua a pH 6. La mezcla se agita magnéticamente a temperatura de reflujo durante 5 h. Transcurrido este tiempo, los disolventes se eliminan a presión reducida, el residuo se lava con agua fría a pH 6 y el sólido resultante se recristaliza de etanol para dar 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)tiopirilio.

Ejemplo 5

Obtención del tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)selenopirilio

El compuesto se obtiene a partir de la sal de pirilio correspondiente por reacción con un reactivo nucleofílico de selenio. Así, se prepara una disolución de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)pirilio en acetonitrilo y se le añade una disolución 0.1 M de hidrogenoselenuro en agua a pH 6. La mezcla se agita magnéticamente a temperatura de reflujo durante 5 h. Transcurrido este tiempo, los disolventes se eliminan a presión reducida, el residuo se lava con agua fría a pH 6 y el sólido resultante se recristaliza de etanol para dar 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)selenopirilio.

Ejemplo 6

Obtención del tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)teluropirilio

El compuesto se obtiene a partir de la sal de pirilio correspondiente por reacción con un reactivo nucleofílico de telurio. Así, se prepara una disolución de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)pirilio en acetonitrilo y se le añade una disolución 0.1 M de hidrogenotelenuro en agua a pH 6. La mezcla se agita magnéticamente a temperatura de reflujo durante 5 h. Transcurrido este tiempo, los disolventes se eliminan a presión reducida, el residuo se lava con agua fría a pH 6 y el sólido resultante se recristaliza de etanol para dar 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)teluropirilio.

Ejemplo 7

Composición conteniendo como fotoiniciador tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)pirilio para efectuar el fraguado de bases pigmentadas

Una mezcla conteniendo 1 parte de tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)pirilio, 1 parte de bromuro de tetrabutilamonio y 1 parte de tetra-1,4,7,10-azaciclododecano se disuelve en acetato de etilo (10 partes) y se mezcla mecánicamente con 500 partes de la base pigmentada que se empleará como recubrimiento. Esta base pigmentada puede tener color negro o azul oscuro. La fotopolimerización debe llevarse a cabo preferentemente antes de transcurridas 24 horas desde la adición del fotoiniciador a la mezcla. Alternativamente al acetato de etilo se pueden emplear otros disolventes tales como cloroformo, diclorometano, etanol. Alternativamente, la mezcla conteniendo la sal de 4-bifenilpirilio puede añadirse a la base en mayor o menor proporción entre 1/100 y 1/1000 partes.

ES 2 289 905 A1

Ejemplo 8

Composición conteniendo como fotoiniciador tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)tiopirilio para efectuar el fraguado de bases pigmentadas

5 Una mezcla conteniendo 1 parte de tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)tiopirilio y 1 parte de bromuro de tetrabutylamonio se disuelve en acetato de etilo (10 partes) y se mezcla mecánicamente con 500 partes de la base pigmentada que se empleará como recubrimiento. La fotopolimerización debe llevarse a cabo preferentemente antes de transcurridas 48 horas desde que se efectúa la mezcla. Esta base pigmentada puede tener color negro o azul
10 oscuro. Alternativamente al acetato de etilo se pueden emplear otros disolventes tales como cloroformo, diclorometano, etanol. Alternativamente, la mezcla conteniendo la sal de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)tiopirilio puede añadirse a la base en mayor o menor proporción entre 1/100 y 1/1000 partes.

Ejemplo 9

15 *Procedimiento para el fraguado fotoquímico de formulaciones conteniendo pirilio como fotoiniciador*

Una mezcla de base pigmentada conteniendo la composición de fotoiniciador y coiniador como las anteriormente descritas, se dispone en forma de película sobre la superficie a recubrir. La disposición de la base conteniendo el fotoiniciador sobre la superficie puede llevarse a cabo mediante el empleo de un rodillo calibrado, mediante la técnica de recubrimiento con giro a alta velocidad, esparcimiento con cuchilla o cualquier otra técnica industrialmente aplicable que permita conseguir un espesor de tamaño de película homogéneo y adecuado. Valores típicos del espesor del recubrimiento en los que pueden emplearse las formulaciones anteriormente descritas están en torno a 100 micrómetros. Esta película homogénea se expone durante unos minutos a luz proveniente de una lámpara de mercurio de alta presión
20 de 400 W de potencia. Alternativamente, la superficie a recubrir puede deslizarse con velocidad uniforme a través de un túnel donde se encuentran dispuestas una serie de lámparas de irradiación. La velocidad a la que se puede llevar el fraguado depende de la potencia luminosa, siendo adecuada a las formulaciones arriba indicadas una velocidad de 5 metros lineales por minuto para una serie de 10 lámparas de mercurio de 400 W cuando se fraguan películas de 80 micrómetros.

30 Las superficies en las que se puede efectuar este tipo de fotopolimerización dependen de la base pigmentada y de su adherencia, pero incluyen vidrios, metales, polímeros, maderas y cerámicas, entre otras.

Ejemplo 10

35 *Uso del tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)tiopirilio en celdas solares*

Una capa fina de la sal de tiopirilio se distribuye uniformemente sobre un electrodo transparente conductor de óxido mixto de indio estaño a partir de unas gotas de una disolución de esta sal en diclorometano utilizando una cuchilla afilada. La película se deja secar. El espesor de la capa y el área que cubre sobre el electrodo transparente conductor se controlan mediante cinta adhesiva 3M que se utiliza para definir el área en la cuál se va a disponer la capa fina de la sal de tiopirilio. Seguidamente se añaden de idéntica manera una capa de poli(para-fenilenvinileno) y se sella la celda ejerciendo presión sobre un electrodo metálico sobre el que se ha colocado una cinta adhesiva de doble cara termosellable tipo Mylar.

45 Una celda con este material fotoactivo es iluminada con un simulador solar a 1000 W. El voltaje mínimo que se mide a circuito abierto es de 100 mV y la intensidad a circuito cerrado es de 10 microamperios.

Ejemplo 11

50 *Uso de tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)tiopirilio en celdas electroluminiscentes*

A una celda que contiene una capa fina de tetrafluoruro de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)tiopirilio seca preparada sobre un electrodo transparente conductor tal como se ha indicado en el ejemplo 8, se sella con un cátodo de aluminio utilizando una cinta adhesiva de doble cara tipo Mylar. Cuando a esta celda se le somete a un voltaje pulsado de 30
55 V y a una frecuencia de 300 Hz se observa la aparición de una luz amarilla naranja con una luminancia mínima de $5 \text{ cd} \times \text{m}^{-2}$ y una eficiencia mínima de $10 \text{ lumen} \times \text{W}^{-1}$.

Ejemplo 12

60 *Uso de tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)tiopirilio en celdas sensoras*

Se construye una celda como la indicada en el ejemplo 8 que contiene un electrodo de aluminio sobre el que se coloca una capa fina de la sal de tiopirilio mencionada y un contraelectrodo consistente en un retículo conductor de aluminio. Se evita el cortocircuito interponiendo entre los electrodos una cinta aislante adhesiva de doble cara tipo Mylar. Este electrodo se somete a una intensidad de corriente de 50 microamperios. Cuando esta celda se coloca en una corriente de nitrógeno que contiene amoníaco se observa una variación reversible y rápida de la intensidad de corriente que depende de la concentración de amoníaco en la fase gas. Este tipo de celda actúa también como sensor de otros analitos.

REIVINDICACIONES

1. Una composición química **caracterizada** porque comprende al menos:

- 5 - un primer componente que es al menos un compuesto fotoactivo seleccionado entre una sal de pirilio, una sal de tiopirilio, una sal de selenopirilio, una sal de teluropirilio, y una sal de las anteriores sustituida, y
- 10 - un segundo componente que es al menos un coiniador seleccionado entre uno o varios de los siguientes:
- 15 - aminas
 - sales de iodonio,
 - sales de fosfonio,
 - sales de sulfonio,
 - sales de amonio cuaternario,
 - 20 - poliéteres cíclicos,
 - poliaminas cíclicas y
 - 25 - combinaciones de los mismos.

2. Composición química según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el primer componente comprende un heterociclo sustituido al menos por un grupo seleccionado entre:

- 30 - alquilo entre uno y 20 carbonos sustituido o no sustituido,
- uno o más arilos derivados del benceno o heterociclos,
- un grupo oxigenado,
- 35 - un grupo nitrogenado,
- uno o más haluros, y
- 40 - combinaciones de los mismos.

3. Composición química según la reivindicación 2, **caracterizada** porque el grupo oxigenado está seleccionado entre hidroxilo, grupos alcoxi, ariloxi y combinaciones de los mismos.

4. Composición química según la reivindicación 2, **caracterizada** porque el grupo nitrogenado está seleccionado entre uno o más de los siguientes: grupos amino, aminas secundarias o terciarias, amidas, hidroxilamina e hidracina.

5. Composición química según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada** porque el primer componente comprende un heterociclo sustituido con uno o más átomos de halógeno.

50 6. Composición química según la reivindicación 5 **caracterizada** porque dicho halógeno es iodo.

7. Composición química según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizada** porque el primer componente comprende un heterociclo sustituido con un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados entre grupos aromáticos, heteroaromáticos y grupos que contienen uno o más heteroátomos.

8. Composición química según la reivindicación 1 **caracterizada** porque el primer componente es una sal de pirilio con uno más sustituyentes fenilo sustituido con uno o más átomos de halógeno.

60 9. Composición química según la reivindicación 1 ó 8, **caracterizada** porque el primer componente es una sal de pirilio con uno más sustituyentes iodofenilo.

10. Composición química según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el primer componente es una sal de tiopirilio con uno más sustituyentes fenilo sustituido con uno o más átomos de halógeno.

65 11. Composición química según la reivindicación 1 ó 10, **caracterizada** porque el primer componente es una sal de tiopirilio con uno más sustituyentes iodofenilo.

ES 2 289 905 A1

12. Composición química según la reivindicación 1 **caracterizada** porque el primer componente está seleccionado entre tetrafluoroborato de 2,4,6-tris(4-iodofenil)pirilio, tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)pirilio, hexafluorofosfato de 2, 6-bis (4-iodofenil)-4-(4-bifenil)pirilio, tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)tiopirilio, tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)pirilio y tetrafluoroborato de 2, 6-bis (4-iodofenil)-4-(4-bifenil)tiopirilio.
13. Composición química según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada** porque el coiniador es una o más aminas terciarias.
14. Composición química según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada** porque el coiniador es uno o más haluros de amonio.
15. Composición química según una de las reivindicaciones, 1 a 12, **caracterizada** porque el coiniador está seleccionado entre uno o más del grupo formado por yoduro de tetrametilamonio, bromuro de tetrametilamonio y cloruro de tetrametilamonio.
16. Composición química según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada** porque el coiniador es bromuro de tetrabutilamonio.
17. Composición química según una de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizada** porque el primer componente está acompañado de un anión de compensación de carga seleccionado entre un anión orgánico, un anión inorgánico y un complejo metálico.
18. Composición química según la reivindicación 1, **caracterizada** porque comprende tetrafluoroborato de 2,6-bis (4-iodofenil)-4-(4-bifenil)pirilio, bromuro de tetrabutilamonio y tetra-1,4,7,10 azaciclododecano.
19. Composición química según la reivindicación 1, **caracterizada** porque comprende tetrafluoroborato de 2,6-bis (4-iodofenil)-4-(4-bifenil)tiopirilio y bromuro de tetrabutilamonio.
20. Un compuesto químico **caracterizado** porque es una sal de un heterociclo seleccionado entre pirilio, tiopirilio, selenopirilio y telurpirilio que comprende uno ó más sustituyentes fenilo sustituido con uno o más átomos de halógeno.
21. Un compuesto químico según la reivindicación 20, **caracterizado** porque dicho halógeno es iodo.
22. Un compuesto químico según la reivindicación 20, **caracterizado** porque está seleccionado entre tetrafluoroborato de 2,4,6-tris(4-iodofenil)pirilio, tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)pirilio, hexafluorofosfato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)pirilio, tetrafluoroborato de 2, 6-bis (4-iodofenil)-4-(4-bifenil)tiopirilio, tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)pirilio, y tetrafluoroborato de 2,6-bis(4-iodofenil)-4-(4-bifenil)tiopirilio.
23. Procedimiento para la síntesis de un compuesto químico descrito en una de las reivindicaciones 20 a 22, **caracterizado** porque comprende una o más de las siguientes reacciones:
- una condensación aldólica de acetofenonas y benzaldehídos sustituidos usando ácidos de Brønsted o de Lewis como catalizadores.
 - una adición de Michael entre chalconas y acetofenonas sustituidas usando ácidos de Brønsted o de Lewis como catalizadores.
 - un ataque electrófilo de un catión heterocíclico con estructura de pirilio, tiopirilio, selenopirilio o telurpirilio, que posee libre la posición 4 sobre un anillo aromático sustituido susceptible de sufrir sustitución electrófila aromática.
 - una sustitución de un heteroátomo de un heterociclo de seis miembros por otro heteroátomo seleccionado entre oxígeno, azufre, selenio y telurio, y
 - una sustitución de un anión de compensación de carga mediante un procedimiento de intercambio iónico sin alterar la naturaleza del anillo heterociclo.
24. Uso de la composición definida en una de las reivindicaciones 1 a 19 o del compuesto definido en una de las reivindicaciones 20 a 23, como fotoiniciadores.
25. Uso de la composición definida en una de las reivindicaciones 1 a 19 o del compuesto definido en una de las reivindicaciones 20 a 23, para el tratamiento de una superficie.
26. Uso según una la reivindicación 25, **caracterizado** porque dicha superficie es un recubrimiento.

ES 2 289 905 A1

27. Uso según la reivindicación 24, 25 ó 26, **caracterizado** porque dicho tratamiento comprende la fotopolimerización de un recubrimiento.

5 28. Uso según la reivindicación 26, **caracterizado** porque dicho recubrimiento comprende un producto seleccionado entre pinturas, barnices, bases y bases pigmentadas.

29. Uso según la reivindicación 26, **caracterizado** porque dicho recubrimiento comprende bases negras.

10 30. Uso según la reivindicación 25, **caracterizado** porque dicho tratamiento comprende una polimerización de dobles enlaces C=C.

31. Uso según la reivindicación 25, **caracterizado** porque dicho tratamiento comprende un fraguado mediante polimerización de dobles enlaces C=C.

15 32. Uso según la reivindicación 25, **caracterizado** porque dicho tratamiento comprende un curado mediante polimerización de dobles enlaces C=C.

20 33. Uso según la reivindicación 25, **caracterizado** porque dicho tratamiento comprende un endurecimiento mediante polimerización de dobles enlaces C=C.

34. Uso según la reivindicación 24 ó 25, **caracterizado** porque dicho tratamiento comprende una fotopolimerización mediante el entrecruzamiento de dobles enlaces C=C.

25 35. Uso según la reivindicación 24, **caracterizado** porque se usan en un proceso de fraguado fotoquímico mediante activación con luz ultravioleta o visible.

36. Uso según la reivindicación 24, **caracterizado** porque se usan como fotoiniciadores en un procedimiento relacionado con fotoquímica, fotolitografía, o fotoserigrafía.

30 37. Uso de la composición definida en una de las reivindicaciones 1 a 19 o del compuesto definido en una de las reivindicaciones 20 a 23, un procedimiento en el campo de nanotecnología.

38. Uso según la reivindicación 37, **caracterizado** porque dicho procedimiento está relacionado con dispositivos seleccionados entre celdas solares orgánicas, celdas electroluminiscentes y sensores.

35 39. Uso según la reivindicación 24 ó 37, **caracterizado** porque se usan como materiales optoelectrónicos.

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 289 905

② Nº de solicitud: 200502910

③ Fecha de presentación de la solicitud: 24.11.2005

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 4971891 A (K. KAWAMURA et al.) 20.11.1990, columna 3, líneas 1-20; columna 8, línea 15 - columna 10, línea 23; columna 10, líneas 43-65, reivindicaciones 1-16.	1-4,7-13, 17,24-36
X	DD 236739 A1 (F. SCHILLER, UNIV. JENA) 18.06.1986, reivindicaciones; ejemplo.	1-7,13-15
X	G. N. DOROFENKO et al., "Perchloric acid and its compounds as catalysts in organic synthesis. XXI. Triphenylpyrylium salts with functional substituents in aromatic nuclei", Zhurnal Obshchei Khimii, 1965, vol. 35, nº 4, páginas 632-635 (resumen) Chemical Abstracts [en línea] [recuperado el 14.01.2008]. Recuperado de: STN International, Columbus, Ohio (EE.UU.). Nº acceso: 1965:416787.	20,21,23
X	S. PARRET et al., "Fluorescence properties of pyrylium and thiopyrylium salts", Bull. Chem. Soc. Jpn., 1995, vol. 68, páginas 2791-2795.	20,24
X	A. M. BELLO et al., "Improved synthesis of pyrylium salts leading to 2,4-disubstituted diarylfurans via novel mechanism", Tetrahedron Lett., 2003, vol. 44, páginas 9271-9274.	20,23
X	US 3567453 A (D. G. BORDEN) 02.03.1971, columna 4, líneas 17-60; tabla 1, compuestos 19-26; ejemplo 27.	20,21, 24-36
A	US 4474868 A (T. YAMAOKA et al.) 02.10.1984, columna 4, líneas 30-31,56-57; columna 6, líneas 3-14; reivindicaciones.	1-39
A	EP 1262506 A1 (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 04.12.2002, página 4, líneas 26-42; reivindicaciones.	1-39

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
15.01.2008

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C07D 309/34 (2006.01)

C07D 335/02 (2006.01)

C07D 345/00 (2006.01)

C08F 2/48 (2006.01)