



ESPAÑA

(19) ES (11) (21) (22)	NUMERO 482.450	(19) A1
	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente solicitud y según el contenido de la Memoria adjunta.

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
P 28 30 927.5	14 de julio de 1978	Rep. Federal Alemana
P 29 09 994.3	14 de marzo de 1979	Rep. Federal Alemana
P 29 09 992.1	14 de marzo de 1979	Rep. Federal Alemana

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07F 9/50	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(54) TITULO DE LA INVENCION
 PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE OXIDO DE ACILFOS-FINA.

(71) SOLICITANTE (ES)
 BASF AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana

(72) INVENTOR (ES)
 Dr. Peter Lechtken; Dr. Insof Buethe, Dr. Bernd Bronstert, Dr. Anton Hesse, Dr. Gerhard Hoffmann, Dr. Manfred Jacobi, Dr. John Lyck, Dr. Werner Trimborn.

(73) TITULAR (ES)

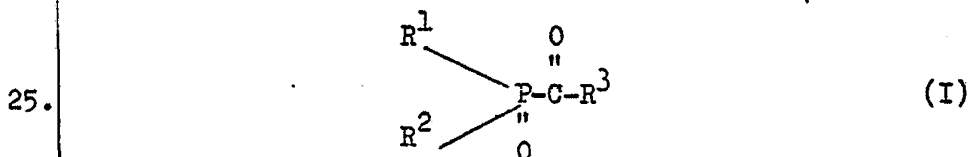
(74) REPRESENTANTE
 Don José Miguel Gomez-Acebo y Pombo.

5. La presente invención se refiere a nuevos compuestos de óxido de acilfosfina así como a su preparación y empleo como fotoiniciadores en masas fotopolimerizables, tales como medios de recubrimiento, lacas y tintas de estampación, así como materiales de registro.

10. Ya se conocen una serie de fotoiniciadores de las más distintas estructuras, por ejemplo, cetonas aromáticas, tales como derivados de acetofenona y bencefenonas, y cetales bencílicos, tales como, por ejemplo, dimetilcetalbencílico (publicación alemana DOS 22 61 383), éteres de benzoina (publicación alemana DOS 16 94 149), tioxantonas (publicación alemana DOS 20 03 132) y otros más. Las masas fotopolimerizables que se endurecen con tales sistemas iniciadores muestran, sin embargo, un amarilleamiento indeseado, que hace inservible el empleo de
15. estos sistemas sobre superficies claras (por ejemplo blancas) o como recubrimiento para reproducciones de color exacto.

Otra desventaja es la frecuente inestabilidad al almacenamiento de las mezclas de resina terminadas de sensibilizar, que, a pesar de almacenarlas bajo oscuridad, frecuentemente solo tienen una duración de pocos días.
20.

El objeto de la presente invención son los compuestos de óxido de acilfosfina de la fórmula general



30. donde R^1 significa un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 hasta 6 átomos de carbono, un resto ciclohexilo, ciclo-pentilo, arilo, alhilo sustituido por halógeno, alquilo, o

alcoxi, un resto eterocíclico con 5 o 6 miembros, conteniendo azufre o nitrógeno;

5. R^2 tiene el significado de R^1 , pudiendo R^1 y R^2 ser iguales o diferentes entre sí y significar un resto alcoxi con 1 hasta 6 átomos de carbono, un resto ariloxi o un resto arilalcoxi, o R^1 y R^2 estar enlazados entre si formando un anillo;

10. R^3 significa un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 2 hasta 18 átomos de carbono, un resto cicloalifático conteniendo 3 hasta 12 átomos de carbono, un resto fenilo o naftilo sustituido por alquilo, alcoxi o tioalcoxi, un resto heterocíclico de 5 o 6 miembros conteniendo azufre o nitrógeno, pudiendo los restos R^3 , en caso dado, llevar ulteriores grupos funcionales, o significar la agrupación



20. donde R^1 y R^2 tienen el significado arriba indicado y X significa un resto fenileno o un resto divalente, alifático o cicloalifático, conteniendo 2 hasta 6 átomos de carbono; y donde, en caso dado, como mínimo uno de los restos R^1 hasta R^3 puede estar olefinicamente insaturado.

25. El objeto de la presente invención son, especialmente, aquellos compuestos de óxido de acilfosfina de la fórmula general arriba mencionada donde R^3 significa un resto fenilo, piridilo, furilo o tienilo como mínimo dos veces sustituido, que como mínimo en los dos átomos de carbono adyacentes al lugar de enlace con el grupo carbonilo lleva los sustituyentes A y B que pueden ser iguales o diferentes entre sí y que representan restos alquilo, alcoxi o alquiltio conteniendo 1 has-

30.

5. ta 6 átomos de carbono, restos cicloalquilo conteniendo 5 hasta 7 átomos de carbono, restos fenilo o átomos de halógeno, preferentemente átomos de cloro o de bromo, o R^3 significa un resto α -naftilo sustituido como mínimo en las posiciones 2,8 por A y B, o un resto β -naftilo como mínimo sustituido en las posiciones 1,3 por A y B.

10. El objeto de la presente invención es, además, un procedimiento para la obtención de los compuestos de óxido de acilfosfina, según la presente invención, así como su empleo como fotoiniciadores en masas fotopolimerizables, especialmente medios de recubrimiento, lacas y tintas de estampación, así como materiales de registro.

15. Con respecto a la fórmula general (I) de los compuestos de óxido de acilfosfina, según la presente invención, se ha de mencionar en detalle lo siguiente:

20. R^1 puede ser un resto alquilo, de cadena recta o ramificada, con 1 hasta 6 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, i-propilo, n-propilo, n-butilo, amilo, n-hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, arilo, tal como fenilo, naftilo, arilo sustituido por halógeno, tal como mono- o diclorofenilo, fenilo sustituido por alquilo, tal como metilfenilo, etilfenilo, isopropilfenilo, terc.-butilfenilo, dimetilfenilo; arilo sustituido por alcoxi, tal como metoxifenilo, etoxifenilo, dimetilfenilo, anillos de 5 o de 6 miembros conteniendo S o N, tal como tiofenilo, piridilo.

25. Además del significado R^1 y R^2 puede ser un resto alcoxi con 1 hasta 6 átomos de carbono, tal como metoxi, etoxi, i-propoxi-, butoxi, etiloxietoxi, un resto ariloxi, tal como fenilo, metilfenoxi, un resto alcoxi sustituido por arilo, tal como benzoilo;

30.

R^1 y R^2 pueden estar unidos formando un anillo, tal como por ejemplo, en los acil-fosfonatos de o-fenileno.

- R^3 puede ser un resto etilo, i-propilo, n-propilo, n-butilo, i-butilo, terc.-butilo, i-amilo, n-hexilo, heptilo, n-octilo,
5. 2-etilhexilo, i-nonilo, dimetilheptilo, laurilo, stearilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, 1-metilciclopentilo, ciclohexilo, 1-metilciclohexilo, norbornadienilo, adamantilo, dimetiloctilo, dimetilnonilo, dimetildecilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, terc.-butilfenilo, isopropilfenilo,
10. metoxifenilo, dimetoxifenilo, i-propoxifenilo, tiometoxifenilo, α - y β -naftilo, tiofenilo, piridilo, β -acetoxietilo o β -carboxietilo, preferentemente, un resto de 2,6-dimetilfenilo, 2,6-dimetoxifenilo, 2,6-diclorofenilo, 2,6-dibromofenilo, 2-cloro-6-metoxifenilo, 2-cloro-6-metiltiofenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2,4,6-trimetoxifenilo, 2,3,4,6-tetrametilfenilo, 2,6-
15. dimetil-4-terc.-butilfenilo, 1,3-dimetilnaftaleno-2, 2,8-dimetilnaftaleno-1, 1,3-dimetoxi-naftaleno-2, 1,3-dicloronaftaleno-2, 2,8-dimetoxinaftaleno-1, 2,4,6-trimetilpiridina-3, 2,4-dimetoxi-furano-3 o un resto 2,4,5-trimetiltiofeno-3.
20. R^1 y R^2 pueden contener además enlaces dobles C-C que permiten incorporar el fotoiniciador por polimerización en el aglutinante.

Como ejemplos de los compuestos de óxido de acilfosfina de la presente invención sean mencionados:

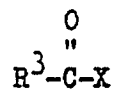
25. isobutiril-metilfosfinato de metilo
isobutiril-fenilfosfinato de metilo
pivaloil-fenilfosfinato de metilo
2-etilhexanoil-fenilfosfinato de metilo
pivaloil-fenilfosfinato de isopropilo
30. p-toluil-fenilfosfinato de metilo

- o-tolúil-fenilfosfonato de metilo
- 2,4-dimetilbenzoil-fenilfosfonato de metilo
- p-terc.-butil-fenilfosfonato de isopropilo
- pivaloil-(4-metilfenil)-fosfonato de metilo
- 5. pivaloil-fenilfosfonato de vinilo
- acriloil-fenilfosfanato de metilo
- óxido de isobutilril-difenilfosfina
- óxido de pivaloil-difenilfosfina
- óxido de 1-metil-1-ciclohexanoil-difenilfosfina
- 10. óxido de 2-etilhexanoil-difenilfosfina
- óxido de p-tolúil-difenilfosfina
- óxido de o-tolúil-difenilfosfina
- óxido de p-terc.-butildifenilfosfina
- óxido de 3-piridilcarbonil-difenilfosfina
- 15. óxido de acriloidifenilfosfina
- óxido de benzoil-difenilfosfina
- óxido de 2,2-dimetil-hetanoil-difenilfosfina
- óxido de tereftaloil-bis-difenilfosfina
- óxido de adipoil-bis-difenilfosfina,
- 20. así como, especialmente
- 2,6-dimetilbenzoil-fenilfosfinato de metilo
- 2,6-dimetoxibenzoil-fenilfosfinato de metilo
- óxido de 2,6-dimetilbenzoil-difenilfosfina
- óxido de 2,6-dimetoxibenzoil-difenilfosfina
- 25. óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-fenilfosfinato de metilo
- óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina
- óxido de 2,3,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina
- óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-tolilfosfinato de metilo
- óxido de 2,4,6-trimetoxibenzoil-difenilfosfina
- 30. 2,6-diclorobenzoil-fenilfosfinato de etilo

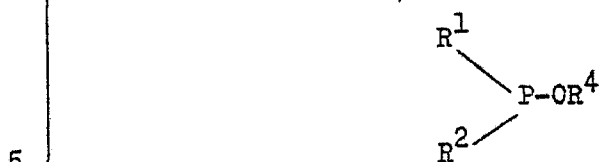
- óxido de 2,6-diclorobenzoil-difenilfosfina
- óxido de 2-cloro-6-metiltio-benzoil-difenilfosfina
- óxido de 2,6-dimetiltio-benzoil-difenilfosfina
- óxido de 2,3,4,6-tetrametilbenzoil-difenilfosfina
- 5. óxido de 2-fenil-6-metilbenzoil-difenilfosfina
- óxido de 2,6-dibromobenzoil-difenilfosfina
- 2,4,6-trimetilbenzoil-naftilfosfinato de etilo
- 2,6-diclorobenzoil-naftilfosfinato de etilo
- óxido de 1,3-dimetilnaftalen-2-carbonil-difenilfosfina
- 10. óxido de 2,8-dimetilnaftalen-1-carbonil-difenilfosfina
- óxido de 1,3-dimetoxinaftalen-2-carbonil-difenilfosfina
- óxido de 1,3-dicloronaftalen-2-carbonil-difenilfosfina
- óxido de 2,4,6-trimetilpiridin-3-carbonil-difenilfosfina
- óxido de 2,4-dimetilfuran-3-carbonil-difenilfosfina
- 15. óxido de 2,4-dimetoxifuran-3-carbonil-difenilfosfina
- 2,4,5-trimetil-tiofen-3-carbonil-fenilfosfinato de metilo
- óxido de 2,4,5-trimetil-tiofen-3-carbonil-difenilfosfina.

- Tienen aquí especial preferencia los aroil-fenilfosfinatos o bien los óxidos de aroildifenilfosfina, cuyo resto aroilo, en cada caso, está sustituido en las posiciones o por restos alquilo, alcoxi, halógeno, alquiltio o mezclas de los mismos, por ejemplo, óxido de 2,6-dimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, 2,4,6-trimetilbenzoil-fenil-fosfinato de metilo, óxido de 2,6-diclorobenzoil-
- 25. o 2,6-dimetoxibenzoildifenilfosfina.

Tales compuestos se obtienen por reacción de haluros de ácido de fórmula



donde X significa Cl, Br, con fosfinas de fórmula

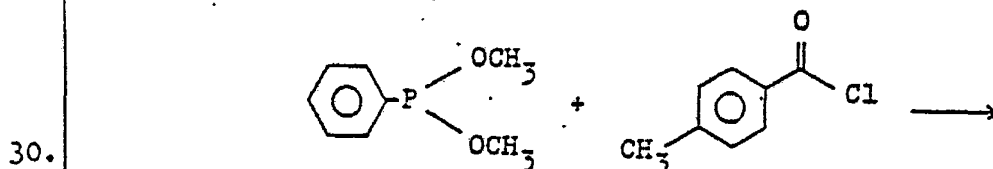


donde R⁴ significa un resto C₁- hasta C₆-alquilo, de cadena recta o ramificada, o un resto cicloalquilo con 5 o 6 átomos de carbono.

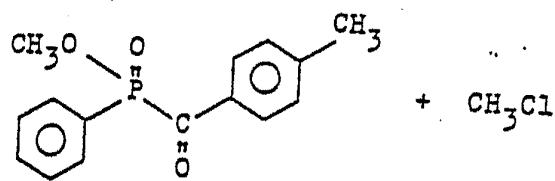
10. La reacción se puede realizar en un disolvente, tal como por ejemplo en un hidrocarburo o una mezcla de hidrocarburos, por ejemplo, éter de petróleo, tolueno, ciclohexano, en un éter, en otros disolventes orgánicos inertes usuales, o también sin disolvente a temperaturas entre -20°C y +130°C, preferentemente a 10 hasta 100°C. El producto se puede cristalizar directamente del disolvente, quedando éste después de la evaporación, o se puede destilar en vacío.
- 15.

20. La obtención de los haluros de ácido R³CX y de la fosfina sustituida R¹R²POR⁴ se efectúa según procedimientos que el especialista conoce por la literatura (por ejemplo, Weygand-Hilgetag, Organisch-Chemische Experimentierkunst, 4 edición, páginas 246-256, J.A. Barth-Verlag, Leipzig 1970, así como K. Sasse in Houben-Weyl, tomo 12/1, páginas 208-209, G. Thieme-Verlag, Stuttgart).

25. El procedimiento para la obtención de los compuestos de la presente invención se pueden describir, por ejemplo, como sigue:

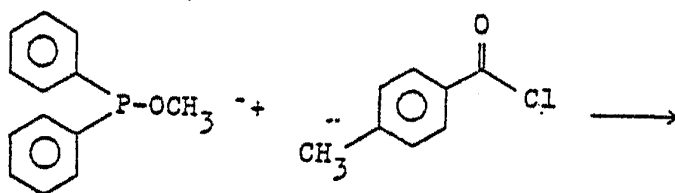


5.

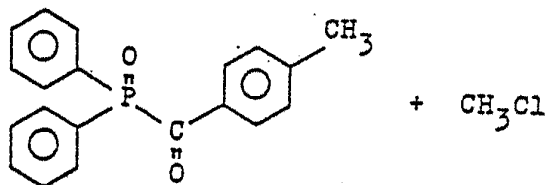


o bien

10.

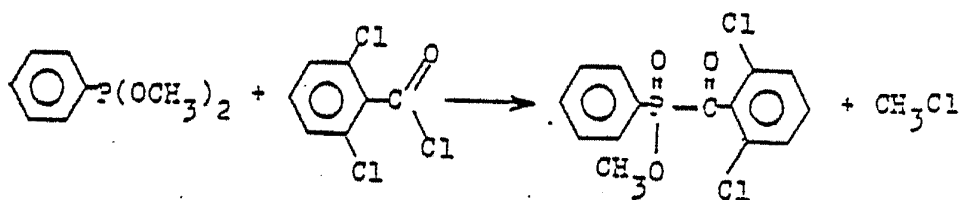


15.



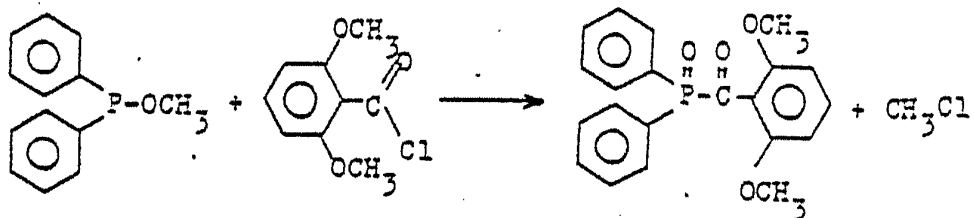
o bien

20.



o bien

25.



30.

5. Fosfinas adecuadas son, por ejemplo, metil-dimetoxi-
fosfina, butil-dimetoxifosfina, fenil-dimetoxifosfina, toli-
dimetoxifosfina, fenil-dietoxifosfina, toli-dietoxifosfina,
fenil-diisopropoxifosfina, toli-diisopropoxifosfina, fenil-
dibutoxifosfina, toli-dibutoxifosfina, o bien dimetoxil-meto-
xifosfina, dibutil-metoxifosfina, dimetil-butoxifosfina, di-
fenil-metoxifosfina, difenil-etoxifosfina, difenil-propoxifos-
fina, difenil-isopropoxifosfina, difenil-butoxifosfina o pro-
10. ductos de partida similares que conducen a los compuestos de
la presente invención.

Como haluros de ácido son adecuados los cloruros y
bromuros, con especial preferencia, sin embargo, los cloruros
de ácido.

15. Ejemplos de los compuestos de la presente invención
son, especialmente, los siguientes (sin que esto se considere
como limitación):

Tabla 1: Ejemplos de compuestos según la invención (Ph = fenilo)
compuesto

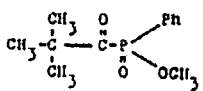
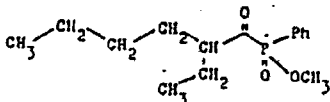
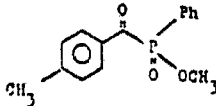
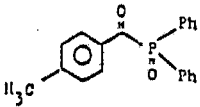
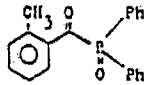
compuesto	p.f.	p.e.	rendimiento	análisis		
				C	H	P
	-	104/0,3	65 % calc. enc.	60,0 59,8	7,08 6,19	12,9 12,4
	-	164/1,2	65 % calc. enc.	64,06 63,8	7,83 8,1	11,03 11,0
	101	-	70 % calc. enc.	65,69 65,7	5,47 5,6	11,31 11,0
	105	-	73 % calc. enc.	75,00 75,30	5,31 5,8	9,69 9,3
	107	-	84 % calc. enc.	75,00 74,7	5,31 5,4	9,69 9,5

Tabla 1 (continuación):

	compuesto	p.f.	p.e.	rendimiento	C	H	P
5.		136	-	83 % calc. enc.	76,24 76,0	6,35 6,5	8,56 8,7
		205	-	35 % calc. enc.	71,91 71,8	4,49 4,8	11,61 11,0
10.		114	-	81 % calc. enc.	71,33 71,0	6,64 6,5	10,84 11,0
		-	120/0,5	60 % calc. enc.	62,68 63,0	7,84 8,0	11,57 11,4
15.		-	-	90 % calc. enc.	73,68 73,6	7,89 8,1	9,06 8,6
		-	-	90 % calc. enc.	66,28 65,9	6,11 6,1	9,01 8,6
20.		-	51/0,3	80 % calc. enc.	52,43 52,1	9,22 9,1	15,05 14,9
		166	-	65 % calc. enc.	77,52 77,7	4,78 4,8	8,71 8,4
25.		-	102/0,05	60 % calc. enc.	58,41 58,9	6,64 6,7	13,71 13,5
		80	-	26 % calc. enc.	73,62 73,3	7,06 7,1	9,51 9,6
30.		-	-	90 % calc. enc.	73,68 73,9	7,89 8,1	9,06 9,4

Los compuestos de la estructura según la presente invención muestran una reactividad muy buena como fotoiniciadores para los monómeros fotopolimerizables con como mínimo un enlace múltiple C-C y las mezclas de los mismos entre sí y con aditivos conocidos. Los compuestos de óxido de acilfosfina de la presente invención son especialmente bien adecuados como fotoiniciadores en masas fotopolimerizables para revestimientos y lacas así como materiales de registro. Con respecto al amarilleamiento de las lacas o bien revestimientos así obtenidos son muy superiores a los fotoiniciadores conocidos (por ejemplo bencildimetilcetal).

Tienen aquí preferencia los ésteres de ácido acil-fenil-fosfínico o bien los óxidos de acildifenilfosfina cuyo resto acilo se deriva de un ácido carboxílico alifático secundaria- o terciariamente sustituido, tal como el ácido pivalínico, ácido 1-metilciclohexancarboxílico, ácido norbornencarboxílico, ácidos α , β -dimetilalcancarboxílicos (ácidos Versatic [®] - con 9 hasta 13 átomos de carbono), ácido 2-etilhexancarboxílico, o de un ácido carboxílico aromático sustituido, tal como ácido p-metil-benzoico, ácido o-metilbenzoico, ácido 2,4-dimetilbenzoico, ácido p-terc.-butilbenzoico, ácido 2,4,5-trimetilbenzoico, ácido p-metoxibenzoico o ácido p-tiometilbenzoico.

Especialmente los óxidos de aroil-difenilfosfina o bien ésteres del ácido aroil-fenilfosfínico o-dibustituidos, preferentemente vienen en los monómeros fotopolimerizables una estabilidad al almacenamiento excelente con una reactividad muy alta. Esto vale ante todo para las resinas empleadas en la mayoría de los casos a base de poliésteres insaturados conteniendo estireno así como para los ésteres de ácido acrílico li-

bre de estireno. Con los iniciadores de la presente invención se pueden endurecer además las lacas pigmentadas de blanco sin que se presente ningún amarilleamiento, pero también se pueden elaborar las resinas pigmentadas de colores. En estas propiedades supera a los fotoiniciadores conocidos tales como por ejemplo el bencildimetilcetal o la α -hidroxiisobutirofenona.

Además se ha descubierto, sorprendentemente, que estas ventajas se mantienen y hasta se refuerzan si los óxidos de aroildifenilfosfina preferentes se emplean combinados con fotoiniciadores conocidos.

Unas mezclas sinérgicas especialmente eficaces se obtienen en las combinaciones con los fotoiniciadores conocidos a base de cetonas aromáticas, especialmente bencildimetilcetal, α -hidroxiisobutirofenona, dietoxiacetofenona, benzofenona y 2-metiltioxantona, 2-isopropiltioxantona así como 2-cloro-tioxantona. Aquí se aprovecha mediante adición de terc.-aminas tales como metildietanolamina además su efecto acelerador conocido. Mediante combinación de los iniciadores según la presente invención son, por ejemplo, bencildimetilcetal se logran obtener masas fotopolimerizables, libres de aminas, muy estable al almacenamiento, sorprendentemente eficaces, que también pueden estar en caso dado pigmentadas.

Como monómeros fotopolimerizables son adecuados los compuestos y sustancias usuales con enlaces dobles C-C polimerizables que están activados, por ejemplo, por grupos arilo, carbonilo, amino, amida, amido, éster, carboxi o cianuro, átomos de halógeno o enlaces dobles C-C o enlaces triples C-C. Sean mencionados, por ejemplo, éter de vinilo y éster de vinilo, estireno, viniltolueno, ácido acrílico y ácido metacrílico, así como sus ésteres con alcoholes mono- y polivalentes, sus nitrilos

o amidas, ésteres maleicos y fumáricos, así como n-vinilpirrolidona, n-vinilcaprolactama, n-vinilcarbazol y ésteres de alilo, tal como ftalato de dialilo.

5. Como compuestos de alto peso molecular polimerizable son adecuados, por ejemplo: los poliéteres insaturados, obtenidos de ácido dicarboxílicos α, β -insaturados, tales como ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacoico, en caso dado en mezcla con ácidos dicarboxílicos aromáticos o bien saturados, tales como ácido adípico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico
10. o ácido tereftálico, por reacción con alcandioles, tales como etilenglicol, propilenglicol, butandiol, neopentilglicol o bisfenol A oxalquilicado; acrilatos de epóxido, obtenidos de ácido acrílico o metacrílico y diglicidiléteres aromáticos o alifáticos y acrilatos de uretano (por ejemplo, obtenidos de acrilato
15. de hidroxialquilo y poliisocianatos), así como acrilatos de poliéter (por ejemplo obtenido de poliésteres saturados conteniendo grupos hidroxilo y ácido acrílico o metacrílico).

- En caso dado se pueden presentar o bien aplicar los revestimientos, lacas y tintas de estampación fotopolimerizables
20. también como dispersiones acuosas.

- A los compuestos fotopolimerizables, cuya composición para la finalidad de empleo correspondiente es usual para el especialista, pueden tener agregados en forma conocida polímeros saturados y/o insaturados, así como ulteriores aditivos, tales
25. como inhibidores contra la polimerización térmica, parafina, pigmentos, colorantes, peróxidos, medios auxiliares para la fluidez, materiales de carga, medios de matización y fibras de vidrio, así como estabilizadores contra la degradación térmica o fotoquímica.

30. Tales mezclas son conocidas por el especialista y la

clase y cantidad de los aditivos dependen de la finalidad de empleo en cada caso.

Los compuestos de la presente invención se emplean aquí por lo general en una concentración de 0,001 hasta 20 %, especialmente de un 0,01 hasta 15 %, preferentemente de un 0,1 hasta 5 %, referido a la masa fotopolimerizable. En caso dado se pueden combinar con aceleradores que eliminen la influencia inhibidora del oxígeno del aire sobre la fotopolimerización.

Tales aceleradores o bien sinérgicos son, por ejemplo, las aminas secundarias y/o terciarias, tales como metil-dietanolamina, dimetiletanolamina, trietilamina, trietanolamina, p-dimetilaminobenzoato de etilo, bencil-dimetilamina, dimetilaminoetilacrilato, N-fenilglicina, N-metil-N-fenilglicina y compuestos análogos conocidos por el especialista. Para acelerar el endurecimiento pueden servir además haluros alifáticos y aromáticos, tales como 2-clorometil-naftaleno, 1-cloro-2-clorometil-naftaleno, así como formadores de radicales tales como peróxidos y compuestos azo.

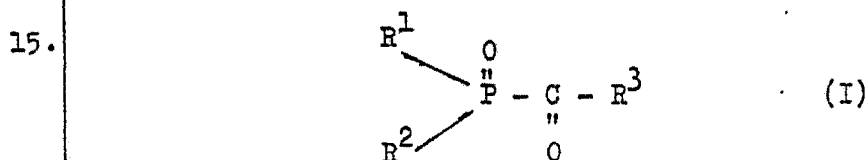
Como fuentes de irradiación para la luz iniciadora de la polimerización de tales mezclas se emplean aquellas que emiten la luz preferentemente en el margen de absorción de los compuestos de la presente invención, es decir, entre 230 y 450 nm. Son especialmente adecuados los radiadores de baja presión de mercurio, de presión medio y de alta presión así como los tubos fluorescentes (superactínicos) o emisores de impulsos. Las mencionadas lámparas pueden estar en caso dado dotadas.

Los fotoiniciadores de la presente invención son también especialmente adecuados para su empleo en masas de registros fotopolimerizables que sirven especialmente para la fabricación de placas de impresión y moldes de relieve y se componen

especialmente de una mezcla conteniendo fotoiniciador de
a) como mínimo un monómero con un enlace doble olefínicamente insaturado fotopolimerizable y
b) como mínimo un aglutinante polímero orgánico.

5. Con los fotoiniciadores de la presente invención es aquí posible lograr un endurecimiento considerablemente más rápido de los sistemas de registro fotopolímeros a como es posible con los fotoiniciadores tradicionales conocidos y simultáneamente mejorar la estructura de relieve de los moldes de relieve fotopolímeros.

10. De los compuestos de óxido de acilfosfina anteriormente mencionados son especialmente adecuados para estas masas de registro fotopolimerizables aquellos de fórmula (I)

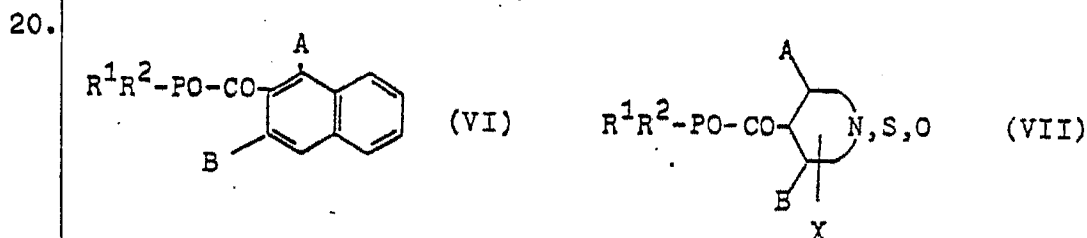
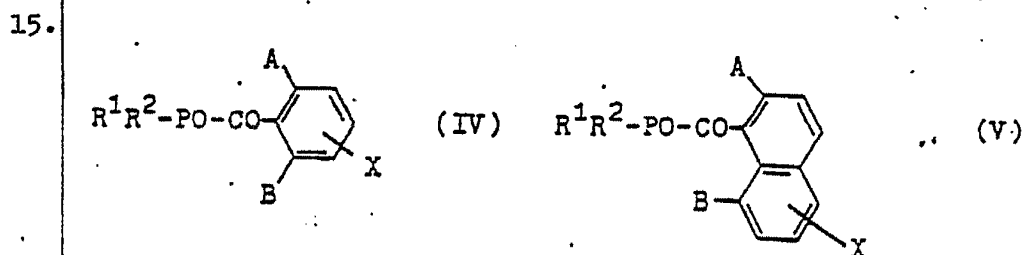
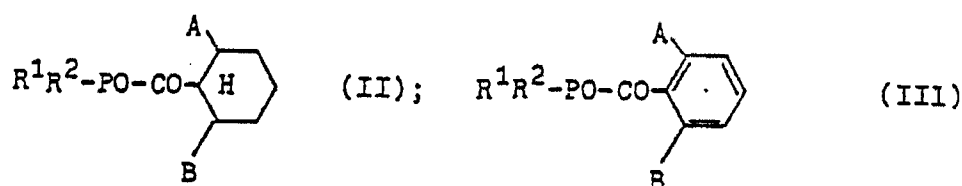


20. donde R^1 y R^2 representan los restos arribas descritos y R^3 significa un resto alquilo terciario con 4 hasta 18 átomos de carbono o un resto cicloalquilo terciario con 5 o 6 átomos de carbono de anillo, o un resto cicloalquilo, un resto arilo o un resto heterocíclico de 5 o de 6 miembros que contenga como mínimo en ambas posiciones orto a la agrupación carbonilo enlazados los sustituyentes A y B, donde A y B son restos de alquilo, alcoxi, alcoxialquilo, alquiltio, cicloalquilo o arilo, o átomos de halógeno, y A y B pueden ser iguales o diferentes.

25. La característica "que contiene enlazado en ambas posiciones orto con respecto a la agrupación carbonilo los sustituyentes A y B", se entiende aquí en el sentido de que los

30.

5. sustituyentes A y B están enlazados en ambos átomos de carbono de anillo adyacentes al lugar de enlace con el grupo carbonilo, que pueden llevar sustituyentes. Esto significa que el resto α -naftilo tiene enlazado como mínimo en las posiciones 2,8 y el resto β -naftilo como mínimo en las posiciones 1,3 los sustituyentes A y B. En el resto ciclohexilo están los sustituyentes A y B en las posiciones 2,6, en el resto ciclopentilo en las posiciones 2,5. Tales compuestos de óxido de acilfosfina conteniendo R^3 enlazado se puede representar, por ejemplo, mediante las fórmulas de estructura II hasta VII:
- 10.



25. donde X significa en caso dado ulteriores sustituyentes en los restos cicloalquilo, fenilo, naftilo o restos heterocíclicos, que tienen los significados de A o B.

30. R^3 puede ser en los compuestos de óxido de acilfosfina muy adecuados para las masas polimerizables ser también un resto alquilo o cicloalquilo terciario (en cada caso con un átomo

mo de carbono terciario en posición adyacente al grupo carbonilo), tal como terc.-butilo, 1,1-dimetilheptilo, 1-metilciclohexilo o 1-metilciclopentilo.

5. Muy adecuados para las masas de registro fotopolimerizables son los compuestos de óxido de fosfina de fórmula I, donde R^1 significa arilo con 6 hasta 12 átomos de carbono, tal como naftilo, toluilo y, especialmente, fenilo y R^2 significa C_1-C_4 -alcoxi, tal como metoxi o etoxi y, especialmente, arilo con 6 hasta 12 átomos de carbono, preferentemente fenilo.
10. De eficacia sorprendentemente alta con una estabilidad simultáneamente elevada son las masas de registro fotopolimerizables con compuestos de óxido de acilfosfina de fórmula I cuyos restos acilo $-CO-R^3$ se derivan de un ácido carboxílico alifático o cicloalifático terciario o de un ácido benzoico sustituido como mínimo en la posición 2,6 (con A y B). Restos acilo de esta clase muy adecuados son los restos 2,2-dimetil- C_4-C_9 -alcanoilo, los restos 2-metil-2-etil- C_4-C_9 -alcanoilo así como los restos benzoilo que llevan en la posición 2,6, 2,3,6, 2,4,6 o 2,3,5,6 los sustituyentes A y B, especialmente restos
15. C_1-C_4 -alquilo, restos de C_1-C_4 -alcoxi o átomos de halógeno.
- 20.

Las masas de registro de la presente invención pueden contener los compuestos de óxido de fosfina de fórmula I como únicos fotoiniciadores, por lo general en una cantidad de un 0,005 hasta 10 y, especialmente, en una cantidad de un 0,005 hasta 5 % en peso, referido a la cantidad total de la masa de registro fotopolimerizable, pero los compuestos de óxido de fosfina pueden emplearse sin embargo también, como más arriba indicado en combinación con los fotoiniciadores conocidos y/o con aminas terciarias en las masas de registro fotopolimerizables.

25.

30.

La concentración total en sistema de iniciador (fotoiniciador más amina) se encuentra aquí entre un 0,05 y 15 % en peso, referido a la cantidad total de masa de registro fotopolimerizable, siendo la proporción de amina preferentemente como mínimo igual a la mitad del contenido de iniciador total.

5. Para la mezcla de a) y b), que representa la base para las masas de registro de la presente invención son adecuados ~~como~~ compuestos de bajo peso molecular que contienen como mínimo un enlace doble olefínicamente insaturado, fotopolimerizable, los monómeros empleados en forma conocida para tales masas siempre que formen mezclas compatibles con los aglutinantes polímeros seleccionados en cada caso y tengan un punto de ebullición superior a 100°C a presión atmosférica. En general tienen éstos un peso molecular inferior a 2.000 y, especialmente, inferior a 1.000. Tienen preferencia los monómeros con 10. 2 o más enlaces dobles fotopolimerizables, olefínicamente insaturados, solos o sus mezclas con monómeros con solo un enlace doble fotopolimerizable olefínicamente insaturado, siendo entonces la proporción de los monómeros con solo un enlace doble por lo general solo de aproximadamente un 5 hasta 50 y, preferentemente, un 5 hasta 30 % en peso de la cantidad total de monómeros. La clase de los monómeros empleados depende ampliamente de la clase de aglutinante polímero simultáneamente empleado. Así son adecuados en las mezclas con resinas de poliéster insaturadas especialmente los compuestos de alilo que 15. tienen 2 o más enlaces dobles, tales como maleinato de dialquilo, acrilato de alilo, ftalato de dialilo, di- y trialiléster de ácido trimelítico o carbonato de etilenglicolbisalilo, así como los di- y poliacrilatos y -metacrilatos que se pueden obtener por esterificación de dioles o polioles con ácido acrílico 20. o ácido metacrílico, tales como los di- y tri(met)acrilatos de 25. 30.

- etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, con un peso molecular de hasta 500, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, neopentiglicol (2,2-dimetilpropandiol), 1,4-butandiol, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerina o pentaeritrita; además,
5. los monoacrilatos y monometacrilatos de tales dioles y polioles, tales como, por ejemplo, monoacrilato de etilenglicol o di-, tri- o tetraetilenglicol, los monómeros con 2 o más enlaces olefínicamente insaturados que contienen grupos uretanos y/o grupos amida, tales como los compuestos de bajo peso molecular
10. obtenidos de los dioles alifáticos de la clase antes mencionada, diisocianatos orgánicos e hidroxialquil(met)acrilatos. Sean mencionados también el ácido acrílico, el ácido metacrílico así como sus derivados, tales como (met)acrilamida, N-hidroximetil(met)acrilamida o (met)acrilatos de monoalcoholes con 1
15. hasta 6 átomos de carbono. Son muy adecuadas las mezclas de monómeros de alilo con di- o poliácridatos. Si se seleccionan mezclas con poliamidas como aglutinantes polímeros entonces son adecuadas, además de las clase de monómeros mencionadas, junto con los di- y poliácridatos especialmente aquellas que
20. adicionalmente a los enlaces dobles contienen grupos amina y/o uretano, tales como los derivados de acrilamidas, por ejemplo, los productos de reacción de 2 moles N-hidroximetil(met)acrilamida con 1 mol de un diol alifático, tal como etilenglicol, xililenbisacrilamida o alquilenbisacrilamida con 1 hasta
25. 8 átomos de carbono en el resto alquilen. Para la preparación de las masas de registro acuoso-alcalinamente revelables, por ejemplo, para la preparación de placas de impresión con alcohol polivinílico o productos de alcoxilación de alcohol polivinílico o polivinilpirrolidona como aglutinantes polímeros son
30. especialmente adecuados los monómeros hidrosolubles, tales como,

5. por ejemplo, hidroxietil(met)-acrilato o los mono- y di(met) acrilatos de polietilenglicoles con un peso molecular de unos 200 hasta 500. Para la combinación con dien-polímeros eslató-
meros como aglutinantes, por ejemplo, con copolímeros de tres bloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno, polímeros de dos bloques de poliestireno-polibutadieno o copolímeros de dos bloques de poliestireno-poliisopreno son especialmente adecuados los poliacrilatos o -metacrilatos de los polioles y, especialmente, glicoles con como mínimo 4 átomos de carbono.
10. Como aglutinantes polímeros orgánicos b) para las mezclas de las masas de registro fotopolimerizantes y, especialmente, para la obtención de placas de estampación y moldes de relieve entran en consideración los polímeros conocidos para ello utilizados, debiendo ser por lo general compatibles con los compuestos a) de bajo peso molecular empleandos simultáneamente y - compresible para el especialista - solubles o dispersables en un disolvente revelador adecuado para permitir una extracción por lavado de las partes sin exponer y sin reticular de una capa de las masas de registro fotopolimerizables después de su exposición a la imagen. Como aglutinantes saturados o insaturados adecuados sean mencionadas las poliamidas lineales y, especialmente, las copoliamidas solubles en alcohol, tal y como se describen en la patente francesa 1 520 856, los derivados de celulosa, especialmente los derivados de celulosa eliminables por lavado acuoso-alcalino, los polímeros de alcohol vinilo y los polímeros y copolímeros de los ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos alifáticos con 1 hasta 4 átomos de carbono, tales como acetato de vinilo, con distinto grado de saponificación, poliuretanos, polieteruretanos y poliesteruretanos y las resinas de poliéster insaturadas,
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

5. tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 20 40 390. En los poliésteres de naturaleza lineal o ramificada, obtenidos por reacción de ácidos carboxílicos insaturados y en caso dado saturados, di- y en caso dado polibásicos, con di- y en caso dado polialcoholes, tienen preferencia aquellos con un índice de acidez superior y, especialmente, un índice de acidez entre 75 y 160, ya que conducen en las masas a una buena dispersabilidad o solubilidad en los disolventes reveladores alcalino-acuosos. Respecto a la composición y obtención de las resinas de poliéster insaturadas se hace referencia a la literatura existente, por ejemplo, al libro de H.V. Boenig, Unsaturated Polyesters, Structure and Properties, Amsterdam 1964.

10. Las masas de registro de la presente invención se componen principalmente, es decir, en más de un 50 y, preferentemente, en un 70 hasta 100 % en peso de la mezcla conteniendo el fotoiniciador de a) y b). El contenido de esta mezcla en aglutinante polímero b) asciende por lo general a un 45 hasta 90 y, especialmente, a un 45 hasta 65 % en peso, referido a la suma de las cantidades del polímero b) y de los compuestos de bajo peso molecular fotopolimerizables a).

15. Frecuentemente es conveniente agregarles a las masas fotopolimerizables en cantidades usuales también inhibidores conocidos contra la polimerización térmica, tales como hidroquinona, p-metoxifenol, m-dinitrobenceno, p-quinona, azulmetilenoc, β -nafteno, N-nitrosaminas tales como N-nitrosodifenilamina, fenotiazina, ésteres del ácido fosforoso, tal como fosfito trifenílico o las sales, y, especialmente, las sales alcalinas y aluminio de la N-nitroso-ciclohexil-hidroxilamina.

20. Las masas pueden contener ulteriores aditivos usua-

les, tales como plastificantes, compuestos saturados de bajo peso molecular con grupos amidas, ceras, etc.

5. La elaboración de las masas de registro de fotopolimerizables, por ejemplo, a placas de estampación de fotopolímero, que llevan en forma de capa las masas de registro como capa formadora de relieve, se puede efectuar en forma en sí conocida y depende de la clase de la mezcla a) + b) y de si la masa es líquida o sólida. La elaboración de las masas de registro (por ejemplo a moldes de relieve) se efectúa en forma conocida mediante exposición de la imagen con luz actínica.
10. Después de la exposición de la imagen se retiran las partes de la capa de masas de registro no expuestas a la luz para la obtención de los moldes de relieve o los fotoresistos, mecánicamente en forma conocida o se retira por lavado con un disolvente de revelado adecuado y las formas resultantes,
15. por ejemplo, moldes de offset se secan, en algunos casos se exponen convenientemente totalmente aún a la luz.

20. De especial ventaja es que con las masas de registro frecuentemente es posible prescindir a una exposición previa antes de la exposición de la imagen de las capas de estas masas de registro fotopolimerizables y sin embargo poder trabajar con menos tiempos de exposición. Una ventaja inesperadamente grande es, además, que las capas de las masas de registro de la presente invención, tal y como se muestra en el ejemplo 39,
25. en su elaboración a moldes de estampación offset dan estructuras de relieve mejoradas lo que, por ejemplo, en la estampación conduce a una reproducción claramente mejorada de las escrituras negativas.

30. Las partes y los porcentajes mencionados en los ejemplos a continuación se refieren, siempre que no se indique otra

cosa, al peso. Las partes en volumen se relacionan con las partes como el litro con el kilogramo.

Ejemplo 1

5. A una mezcla de 1.350 partes en volumen de éter de petróleo (margen de ebullición 40-70°C), 180 partes en volumen de N,N-dietilanilina y 67 partes en volumen de metanol se agregan bajo agitación, a 0°C, 225 partes de difenilclorofosfina, disueltas en 220 partes en volumen de éter de petróleo. Después se agita la mezcla aún durante 2 horas a temperatura ambiente.
10. Después de enfriar a unos +5°C se separa el hidrocloruro de amina precipitado por succión y el filtrado se destila primeramente a 10-20 torr, para retirar todos los compuestos muy volátiles. Después se destila fraccionadamente la difenilmetoxifosfina a 0,1-1 torr.p.eb_{0,5} 120-124°C. Rendimiento: 175 partes
15. (80 % referido a la difenilclorofosfina).

20. A 36,2 partes de cloruro pivaloico se gotean bajo agitación a 30-60°C 64,8 partes de difenilmetoxifosfina. Terminada la adición se deja seguir reaccionando aún durante 30 minutos, se enfría a 0-10°C y el producto precipitado se recristaliza en ciclohexano.
- Rendimiento: 69,6 partes de óxido pivaloildifenilfosfina (81% de la teoría).
- Punto de fusión 110-112°C, RMN (CDCl₃, δ), 1,33 (S), 7,4-8,0 (M)
25. Análisis C₁₇H₁₉O₃P (286): C 71,33 H 6,64 P 10,84
- Hallado: C 71,0 H 6,5 P 11,0

Ejemplo 2

30. A 77 partes de cloruro de ácido toluílico se agregan 108 partes de metoxidifenilfosfina (obtenida según el ejemplo 1), disueltas en 200 partes de volumen de tolueno. Después se calienta durante 60 minutos a 50°C, se enfría, el precipitado

se separa por succión del óxido de toluildifenilfosfina y se recristaliza en ciclohexano. Rendimiento: 117 partes (73 % de la teoría), p.f. 105°C.

RMN (CDCl₃, δ): 2,35 (s); 7,2-8 (m)

5. Análisis: C₂₀H₁₇O₂P (320) Calculado: C 75,00 H 5,31 P 9,69
Hallado: C 75,3 H 5,8 P 9,3

Ejemplo 3

10. En analogía al ejemplo 2 se obtienen de 77 partes de cloruro de ácido 2-metilbenzoico y 108 partes de metoxidifenilfosfina 134 partes de óxido de 2-metilbenzoil-difenilfosfina. Rendimiento: 84 % de la teoría, p.f. 107°C

RMN (CDCl₃, δ): 2,5 (s); 7,2-8 (m); 8,8 (m)

- Análisis: C₂₀H₁₇O₂P (320) calculado: C 75,0 H 5,31 P 9,69
hallado: C 74,7 H 5,4 P 9,5

15. Ejemplo 4

20. En analogía al ejemplo 1 se hacen reaccionar 41,3 partes de cloruro ácido p-terc.-butil-benzoico con 45,4 partes de metoxidifenilfosfina, disueltos en 20 partes de tolueno, a 50°C durante 90 minutos. Después de evaporar el disolvente en el evaporador rotativo se recristaliza en ciclohexano.

Rendimiento: 63 partes (83 % de la teoría) p.f. 136°C

RMN (CDCl₃, δ): 1,3 (s); 7,3-8,1 (m); 8,5 (d)

- Análisis C₂₃H₂₃O₂P (362) calculado: C 76,24 H 6,35 P 8,56
hallado: C 76,0 H 6,5 P 8,7

25. Ejemplo 5

30. En analogía al ejemplo 2 se preparan de 52 partes de dicloruro de ácido tereftálico disueltos en 200 partes de tolueno, y 108 partes de metoxidifenilfosfina 46 partes de óxido de tereftaloil-bis-difenilfosfina (rendimiento 35 % de la teoría) p.f. 205°C.

RMN (CDCl₃, δ): 6,8-8,2 (m)

Análisis $C_{32}H_{24}O_4P_2$ (534) calculado: C 71,91 H 4,49 P 11,61
hallado: C 71,8 H 4,8 P 11,0

Ejemplo 6

Trabajando análogo al ejemplo 2 se obtienen de 80 partes de cloruro de ácido 1-metil-1-ciclohexancarboxílico y 108 partes de metoxidifenilfosfina sin disolvente, 100 partes de óxido de 1-metil-1-ciclohexilcarbonildifenilfosfina como producto en bruto oleinoso que se purifica por cromatografía en gel de sílice (eluyente: tolueno):

5. Rendimiento: 42 partes (26% de la teoría) p.f. 80°C
RMN ($CDCl_3$, δ): 1,4 (s); 1,1-1,6 (m); 2,1-2,4 (m);
7,3-8,0 (m)

Análisis: $C_{20}H_{23}O_2P$ (326) calculado: C 73,62 H 7,06 P 9,51
hallado: C 73,3 H 7,1 P 9,6

15. Ejemplo 7

En analogía al ejemplo 1 se obtienen de 88 partes de cloruro de ácido 2-metil-2-etilhexánico y 108 partes de metoxidifenilfosfina 165 partes de óxido de 2-metil-2-etil-hexanoil-difenilfosfina como producto en bruto oleinoso. Por cromatografía en columna con gel de sílice (eluyente: tolueno/éter 3:1)

20. se obtiene el producto como aceite ligeramente amarillento.
Rendimiento 154 partes (90 % de la teoría).

RMN ($CDCl_3$, δ): 1,2 (s); 0,5-2,2 (m); 7,3-8,1 (m)

Análisis $C_{21}H_{27}O_2P$ (342) calculado: C 73,68 H 7,89 P 9,06

25. hallado: C 73,9 H 8,1 P 9,4

Ejemplo 8

Análogo al ejemplo 1 se gotean a 50°C 43,2 partes de metoxidifenilfosfina a 35,3 partes de cloruro de ácido 2,2-dimetil-heptan-carboxílico (cloruro de ácido Versatic). Se agita durante 3 horas a 50°C, se enfría a 15°C y la mezcla se agita

30.

5. en una suspensión de 60 g de gel de sílice en 350 cc de tolueno, se sigue agitando aún durante una hora durante enfriamiento con hielo. Después se separa por succión y el disolvente se retira por destilación bajo presión más reducida. El óxido de versatolil-difenilfosfina queda como aceite viscoso.

Rendimiento: 62 partes (90 % de la teoría).

RMN (CDCl₃, δ); 0,4-2,3 (m); 7,2-8,1 (m)

Análisis C₂₁H₂₇O₂P (342) calculado: C 73,68 H 7,89 P 9,06
hallado: C 73,6 H 8,1 P 8,6

10. Ejemplo 9

- A una mezcla de 600 partes en volumen de éter de petróleo, 263 partes de N,N-dietilanilina y 120 partes de isopropanol se gotean en el transcurso de una hora a 0°C 143 partes de fenildiclorofosfina. Después se agita aún durante 1 hora a temperatura ambiente y después de elaborar como en el ejemplo 1 se destila. La diisopropoxi-fenilfosfina destila a 68-72°C/0,3 mm; Rendimiento 126 partes (69 % de la teoría).

15. 158 partes de diisopropoxifenilfosfina se agregan bajo buena agitación a 50-60°C lentamente a 84 partes de cloruro de ácido pivalínico. Después se agita durante otras dos horas y se fracciona en vacío. El pivaloil-fenilfosfinato de isopropilo destila a 119-121°C/0,5 mm.

Rendimiento: 112 partes (60 % de la teoría).

RMN (CDCl₃, δ) 1,25 (s); 1,33 (t); 4,5 (m); 7,3-8 (m)

25. Análisis: C₁₄H₂₁O₃P (268): calculado: C 62,68 H 7,84 P 11,57
hallado: C 63,0 H 8,0 P 11,4

Ejemplo 10

30. A una mezcla de 1.000 partes en volumen de tolueno, 421 partes en volumen de N,N-dietilanilina y 100 partes en volumen de metanol se agregan a 0°C 214 partes de fenildiclorofosfi-

na. Se agita aún durante 1 hora a temperatura ambiente, el precipitado se separa por succión del hidrocioruro de amina y se fracciona. La dimetoxifenilfosfina destila a 46-50°C/0,2-0,3 mm. Rendimiento: 190 partes (93 % de la teoría).

5. A 78,7 partes de cloruro pivaloílico se gotean a 15°C 110,5 partes de dimetoxifenilfosfina. Después se calienta aún durante 30 minutos a 50°C y la mezcla de reacción se destila. El pivaloilfenilfosfinato de metilo se obtiene a 104-107°C/0,3 mm.

10. Rendimiento: 101,3 partes (65 % de la teoría)

RMN (CDCl₃, δ): 1,3 (s); 3,75 (d); 7,4-8 (m).

Análisis: C₁₂H₁₇O₃P (240) calculado: C 60,0 H 7,08 P 12,9

hallado: C 59,8 H 6,9 P 12,4

Ejemplo 11

15. A 163 partes de cloruro de ácido 2-etilhexánico se gotean a 30°C 170 partes de dimetoxifenilfosfina (Ejemplo 4). A continuación se agita durante 50 minutos a 50°C y después se fracciona en vacío al aceite.

20. El 2-etil-hexanoil-fenilfosfinato de metilo se obtiene a 160-168°C/1,2 mm.

Rendimiento: 230 partes (81 % de la teoría)

RMN (CDCl₃, δ): 0,6-2 (m); 3,2 (q); 3,8 (d), 7,3-8 (m)

Análisis: C₁₅H₂₂O₃P (281) calculado: C 64,06 H 7,83 P 11,03

hallado: C 63,8 H 8,1 P 11,0

25. Ejemplo 12

A 155 partes de cloruro 4-metilbenzoílico, disueltos en 250 partes en volumen de tolueno, se agregan a 30°C 170 partes de dimetoxifenilfosfina. Se continúa la reacción durante 60 minutos, después se enfría a 0°C y el precipitado se separa por succión. Después de recristalizar en ciclohexano funde el

30.

4-metilbenzoil-fenilfosfinato de metilo a 99-101°C.

Rendimiento: 180 partes (65 % de la teoría)

RMN: 2,25 (s); 3,7 (d); 7-8,1 (m)

Análisis: $C_{15}H_{15}O_3P$ (274) calculado: C 65,69 H 5,47 P 11,31

5. hallado: C 65,7 H 5,6 P 11,0

Ejemplo 13

10. A una mezcla de 1.350 partes en volumen de éter de petróleo (margen de ebullición 40 hasta 70°C), 180 partes en volumen de N,N-dietilanilina y 67 partes en volumen de metanol se agregan bajo agitación a 0°C 225 partes de difenilclorofosfina, disueltas en 220 partes en volumen de éter de petróleo. Después se agita la mezcla aún durante 2 horas a temperatura ambiente. Después de enfriar a unos +5°C se separa por succión el hidrocloruro de amina precipitado y el filtrado se destila 15. primeramente a 10 hasta 20 torr para retirar todos los productos de bajo punto de ebullición. Después se destila fraccionalmente la difenilmetoxifosfina a 0,1 hasta 1 torr. p.eb. 0,5 120 hasta 124°C. Rendimiento: 175 partes (80 % referido a la difenilclorofosfina).

20. En un aparato provisto de agitador y refrigerador de reflujo así como embudo goteador se agregan lentamente a 50 hasta 55°C 648 partes de metoxidifenilfosfina a 547,5 partes de cloruro 2,4,6-trimetilbenzoílico. Se agita aún durante 4 hasta 5 horas a 50°C, el contenido del matraz se disuelve a 25. 30°C en éter y se mezcla con éter de petróleo hasta que comienza a enturbiarse. Al enfriar cristalizan 910 partes (87 % de la teoría) de óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina. p.f. 89 hasta 92°C, cristales débilmente amarillos.

Ejemplo 14

30. En un aparato según el ejemplo 13 se suspenden 20 par-

tes de cloruro 2,6-dimetoxibenzoílico en 20 partes en volumen de tolueno y a esta mezcla se gotean a 50 hasta 55°C, bajo agitación, 21,6 partes de metoxidifenilfosfina. Se sigue agitando aún durante 3 horas a 50°C y después se recristaliza directamente en tolueno. Se obtienen 32 partes de cristales amarillentos, p.f.: 124 hasta 126°C.

Ejemplo 15

En un aparato según el ejemplo 13 se introducen 91 partes de cloruro de 2,4,6-trimetilbenzoílico. A esto se agregan a 60°C en el transcurso de 15 minutos 83 partes de cristilfosfito y se sigue agitando entonces a 80°C aún durante 3 horas. El contenido del matraz se destila bajo presión reducida a 0,4 mm y se recoge la fracción de 120 hasta 122°C/0,4 mm. Se obtienen 51 partes de 2,4,6-trimetilbenzoil-fosfonato de dietilo (36 % de la teoría) como líquido débilmente amarillento.

Ejemplo 16

A una mezcla de 1.000 partes en volumen de tolueno, 421 partes en volumen de N,N-dietilanilina y 100 partes en volumen de metanol se agregan a 0°C 214 partes de fenildiclorofosfina. Después se agita aún durante 1 hora a temperatura ambiente, el precipitado se separa por succión del hidrocioruro de amina y se fracciona. La dimetoxifenilfosfina destila a 46 hasta 50°C/0,2 hasta 0,3 mm. Rendimiento: 190 partes (93 % de la teoría).

A 182,5 partes de cloruro de 2,4,6-trimetilbenzoílico se gotean a 50°C 170 partes de dimetoxifenilfosfina. Se mantiene aún durante 5 horas a 50°C, el aceite ligeramente amarillento se disuelve a 70 hasta 80°C en ciclohexano y el producto se hace cristalizar enfriando a 5°C. Se obtienen cristales dé-

bilmente amarillentos, p.f. 51 hasta 52°C, Rendimiento: 81 % de la teoría.

Otros compuestos que se obtienen análogo a los ejemplos 13 hasta 16 figuran en la tabla 2.

5.

Tabla 2

	Rendimiento	Punto ebullición	Punto de fusión	Análisis		
				C	II	P
10. 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina (óxido de)	87 %	-	80-81	cal.75,86 hal.75,9	6,03 6,1	8,91 8,9
2,4,6-trimetilbenzoil-fenilfosfinato de metilo	81 %	-	51-52	cal.67,55 hal.67,5	6,29 6,5	10,26 10,1
2,4,6-trimetilbenzoil-fosfonato de dietilo	36 %	120-122 (0,4mm)	-	cal.59,15 hal.59,3	7,39 7,6	10,92 10,7
15. óxido de 2,6-diclorobenzoil-difenilfosfina	82 %	-	154-159	cal.60,8 hal.60,9	3,47 3,7	8,27 8,1
óxido de 2,4-diclorobenzoil-difenilfosfina	76 %	-	116-117	cal.60,8 hal.60,9	3,47 3,6	8,27 8,3
20. óxido de 2,6-dimetoxidifenilfosfina	88 %	-	124-126	cal.68,86 hal.68,7	5,19 5,4	8,47 8,2
óxido 2,3,5,6-tetrametildifenilfosfina	63 %	-	123-125	cal.76,24 hal.76,2	6,36 6,5	8,56 8,4
25. óxido 3,4-dimetilbenzoil-difenilfosfina	90 %	-	72-74	cal.75,45 hal.75,2	5,69 5,7	9,28 8,9

Ejemplo 17

Una laca pigmentada cubriente se prepara de una mezcla de 100 partes del producto de reacción de bisfenol-A-diglicidiléter y 2 moles de ácido acrílico, 122 partes de butandiol-1,4-diacrilato, 6 partes de n-butanol, 122 partes de pigmento de TiO_2 . Las lacas de esta clase ya son conocidas por el especialista. A esta mezcla se le agregan 6,5 partes de óxido de 2-metilbenzoil-difenilfosfina como fotoiniciador. La laca terminada de formular se aplica con rasqueta en un espesor de 75μ sobre placas de vidrio y se irradia con una lámpara de alta presión de mercurio (rendimiento 80 W/cm de longitud de arco). La separación entre lámpara y película de laca asciende a 10 cm. Las muestras se pasaron en una atmósfera de gas inerte sobre una cinta de transporte con una velocidad de traslación de regulación continua por debajo de la lámpara.

Con velocidades de la cinta de transporte hasta 6 m/min se obtienen películas de laca resistente a los arañazos, totalmente endurecidas y totalmente blancas.

Ejemplo 18

A un alagutinante de 65 partes de un producto de reacción de bisfenol-A-diglicidiléter con dos equivalentes de ácido acrílico y 35 partes de butandiol-1,4-diacrilato se agregan, en cada caso, 3 partes de fotoiniciador. Estas mezclas se aplican en un espesor de capa de 80μ con una rasqueta sobre placas de vidrio y se irradian. (lámpara de alta presión de mercurio, 80 W/cm de longitud de arco, separación 10 cm). La duración de la irradiación necesaria para lograr una superficie de dureza de uña, resistente a los arañazos, se representa por la velocidad máxima posible de la cinta de transporte con la que las muestras se pueden pasar por debajo de la lámpara. Se midieron,

por ejemplo, los siguientes valores:

Tabla 3: Actividad endurecedora de los fotoiniciadores

Iniciador	Velocidad máxima de la cinta de transporte en m/min		
	bajo aire	bajo gas inerte	bajo aire, adición de un 3% de N-fenilglicina
5. pivaloilfosfinato de dietilo	-	10	
pivaloilfenilfosfinato de metilo	10	150	10
10. toluil-fenilfosfinato de metilo	10	70	25
2-etilhexanoil-fenilfosfinato de metilo	-	40	
óxido de toluil-difenilfosfina	-	70	25
15. óxido de 2-metilbenzoil-difenilfosfina	-	70	
óxido de pivaloil-difenilfosfina	11	150	25

20. Ejemplo 19

A una laca obtenida según el ejemplo 18 se le agregan un 3 % de N-fenilglicina. A continuación se aplica, como en el ejemplo 14, sobre placas de vidrio y se expone a la luz. Los resultados se desprenden de la tabla 3.

25. Ejemplo 20

Mediante esterificación de 431 partes de anhídrido de ácido maleico y 325 partes de anhídrido de ácido ftálico en 525 partes de propilenglicol-1,2 se prepara un poliéster insaturado. Después de agregar un 0,01 % de hidroquinona se prepara del poliéster una solución al 66 % en estireno. 97 partes de

30.

esta resina UP se mezclan con 1,5 partes de óxido pivaloil-difenilfosfina.

- Para los ensayos de endurecimiento bajo luz se agregan a 100 partes de esta mezcla 10 partes de una solución al 1 % de parafina (margen de plastificación 50-52°C) en estireno y la resina se aplica sobre placas de vidrio con un aparato aplicador de películas de la profundidad de intersticio de 400 μ . Después de ventilar durante aproximadamente 1 minuto se exponen las películas con lámparas de materia luminosa (Philips TLA 05/40 W), dispuestas a una separación de 4 cm.

Después de una duración de exposición de 4 minutos tienen las películas una dureza al péndulo de 76 s (según König) y se pueden esmerilar y pulir.

Ejemplo 21

- Un aglutinante preparado según el ejemplo 18 se mezcla en cada caso con 3 partes de un fotoiniciador según la tabla 3 y a continuación se aplica en un espesor de capa de 76 μ sobre papel de fotografía blanco y se pasa en una atmósfera de gas inerte con una velocidad de 72 m/min por debajo de una lámpara de alta presión de mercurio (rendimiento 80 %/cm de longitud de arco). Las muestras así endurecidas tenían la dureza de uña y alto brillo. Como muestra la tabla 4 superan los compuestos de la presente invención en mucho el actual estado de la técnica que se caracteriza por los iniciadores bencildimetilcetal y la mezcla de bencildimetilcetal/benzofenona/metildietanolamina.

Tabla 4: Amarilleamiento de lacas fotopolimerizadas

Iniciador	Concentración empleada	Amarilleamiento, medido según "Yellowness-Index" +)
5. Bencildimetilcetal	3 %	9,20
Bencildimetilcetal/	6 %	8,15
Benzofenona/metildietanolamina (2:1:3)		
10. Óxido de pivaloil-difenil-fosfina	3 %	-3,33
Óxido de p-toluil-difenilfosfina	3 %	-3,72
pivaloil-fenilfosfinato de metilo	3 %	-2,34

15. +) Yellowness-Index según ASTM D 1925-G7 con el aparato DMC 25 de la Fa. Zeiss

Ejemplo 22

20. Para medir la actividad de endurecimiento de los compuestos de la presente invención en las resinas de poliéster insaturadas fotopolimerizables se registró el curso de la temperatura durante la exposición. Para ello se emplearon las siguientes resinas:

25. Resina A: Por condensación en fusión de ácido maleico, ácido o-ftálico, etilenglicol y propilenglicol-1,2 en proporción molar de 1 : 2 : 2,4 : 0,85 se obtiene un poliéster insaturado con un índice de acidez de 50.

Resina B: De ácido maleico, ácido tetrahidroftálico y dietilenglicol en proporción molar 1 : 0,5 : 1,5 se obtiene una resina UP de índice de acidez 46.

30. Para la aplicación se disuelven ambas resinas al 65 %

en estireno y se estabiliza con 100 ppm de hidroquinona.

- 10 g de una resina de éstas se sensibiliza con 0,35 % del fotoiniciador correspondiente y después se irradia en una bandeja de chapa blanca (diámetro 3,8 cm) que para el aislamiento térmico está encamada en espuma dura de poliuretano. Como campo de irradiación sirve un campo UV (87 x 49 cm) de 10 lámparas dispuestas una al lado de la otra (TUV 40 W/0,5 Phillips, la separación desde la muestra asciende a 10 cm). El desarrollo de la temperatura en la resina se registra durante el endurecimiento a través de un término elemento con registro. Los valores de medición obtenidos están resumidos en la tabla 5.

Tabla 5: Curso de la temperatura durante la fotopolimerización

Foto iniciador	Concentración Resina	Tiempo	Temperatura máxima alcanzada en las muestras entre 25°C y T _{max} (°C) T _{max}
pivaloil-fenilfosfinato de metilo	0,35 %	A 18 min 15 s	106
		B. 13 min	112
óxido de toluil-difenilfosfina	0,35 %	A 15 min 15 s	122
		B 10 min 5 s	133
óxido de 4-terc.-butilbenzoil-difenilfosfina	0,35 %	A 14 min 55 s	120
óxido de tereftaloil-bis-difenilfosfina	0,35 %	A 21 min 15 s	109

Ejemplo 23

5. En un aglutinante de 65 partes de un producto de reacción de bisfenol-A-diglicidéter y ácido acrílico, 35 partes de butan-1,4-dioldiacrilato y 3 partes de metildietanolamina se disuelven en 3 partes de fotoiniciador. La mezcla termina se aplica sobre placas de vidrio en un espesor de 60 μ de espesor y se conduce a una distancia de 10 cm por debajo de una lámpara de alta presión de mercurio (potencia 80 W/cm de longitud de arco). La reactividad se indica como la velocidad de la cinta de transporte máxima posible en la que aún se logra un endurecimiento resistente a los arañazos de la película de laca.

Tabla 6: Reactividad de los fotoiniciadores

15.	Fotoiniciador	Reactividad (velocidad de transporte m/min)
	Óxido de 2,4-diclorobenzoildifenilfosfina	< 10
	Óxido de 2,6-diclorobenzoilfenilfosfina	30
	Óxido de 3,4-dimetilbenzoildifenilfosfina	< 10
20.	Óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina	70
	Óxido de 2,6-dimetoxibenzoildifenilfosfina	70
	bencildimetilcetal	60

25. Los derivados 2,6-sustituidos muestran por lo tanto una reactividad esencialmente superior que los derivados que llevan los sustituyentes en otras posiciones del resto benzóilico.

Ejemplo 24

30. Un sistema de laca análogo al ejemplo 23 se mezcla

con las siguientes combinaciones de fotoiniciador y se comprueba como en el ejemplo 23.

	Sistema fotoiniciador	Reactividad (m/min)	Dureza al péndulo según König (seg) a 12 m/min
5.	3 partes de benzofenona	12	97
	2 partes de benzofenona		
	1 parte de óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenona	75	213
	3 partes de óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenona	70	188
10.	2 partes de benzofenona		
	1 parte de óxido de 2,6-dimetoxibenzoildifenilfosfina	75	210
	3 partes de óxido de 2,6-dimetoxibenzoildifenilfosfina	70	183

15.

Ejemplo 25

En una mezcla de 55 partes de un producto de reacción de bisfenol-A-diglicidéter y ácido acrílico, 45 partes de butandioldiacrilato, 55 partes de pigmento de Rutilo y 3 partes de metildietanolamina se disuelven los siguientes fotoiniciadores. La mezcla terminada se aplica con una espiral (80 μ m) sobre placas de vidrio y se conducen por debajo de dos lámparas de alta presión de mercurio dispuestas una detrás de otra (potencia de cada una 80 W/m). La velocidad de transporte bajo la cual aún es posible un endurecimiento resistente a los arañazos caracteriza la reactividad del sistema iniciador.

En un segundo preparado se aplica la composición de arriba mediante rasqueta en un espesor de capa de 200 μ . Después de endurecer por UV se suelta la capa, se lava con agua y a continuación se determina el espesor de capa endurecido. Se

30.

obtiene así una medida del endurecimiento.

	Fotoiniciador	Reactividad (m/min)	Grado de blancura según Ber-ger (% Rem.)	Espesor de capa endu-recida to-talmente
5.	2 partes de 2-metiltioxantona	12	66	130 μ
	1,5 partes de 2-metiltioxantona	20	76	140 μ
	0,5 partes de óxido de 2,4,6-tri- metilbenzoildifenilfosfina			
10.	1,0 partes de 2-metiltioxantona	20	78	140 μ
	1,0 partes de óxido de 2,4,6-tri- metilbenzoildifenilfosfina			
	2 partes de óxido de 2,4,6-trime- tilbenzoilfosfina	6	81	70 μ

15. Ejemplo 26

En una mezcla de 55 partes de un producto de reacción de bisfenol-A-diglicidéter y ácido acrílico, 45 partes de butandiol-diacrilato y 55 partes de pigmento de rutilo se disuelven a fotoiniciadores comparativos. La laca terminada se esti-
 20. ra en un espesor de 80 μ m sobre placas de vidrio y se endurece como descrito en el ejemplo 25. Se aprecia que el bencildimetil-
 cetal o la α -hidroxiisobutirofenona solos no producen ningún endurecimiento de la laca pigmentada. Sin pérdidas esenciales en el endurecimiento pueden sustituir sin embargo una parte
 25. del iniciador según la presente invención el óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina.

	Iniciador	Concentra- ción	Dureza al péndulo en seg. con una velo- cidad de la cinta de transporte de	
			6 m/min	12 m/min
5.	óxidos de 2,4,6-trimetilbenzoildi- fenilfosfina	3 %	81	56
	óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildi- fenilfosfina	2 %	78	43
	Δ-hidroxiisobutirofenona	1 %		
	óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildi- fenilfosfina	2 %	71	61
10.	bencildimetilcetal	1 %		
	Δ-hidroxiisobutirofenona	3 %	} en cada caso solo seco superficial- mente	
	bencildimetilcetal	3 %		

Ejemplo 27

15. Mediante esterificación de 431 partes de anhídrido de ácido maleico y 325 partes de anhídrido de ácido ftálico con 525 partes de propilenglicol-1,2 se prepara un poliéster insaturado. Después de agregar 0,01 % de hidroquinona se prepara del poliéster una solución a 66 % en estireno y en ésta

20. se disuelve el correspondiente fotoiniciador.

Para los ensayos de endurecimiento por la luz se agregan a 100 partes de esta mezcla 10 partes de una solución al 1 % de parafina (margen de plastificación 50 hasta 52°C) en estireno y la resina se aplica sobre placas de vidrio con

25. un aparato estirador de películas con un ancho de intersticio de 400/u. Después de ventilar durante un minuto se exponen las películas a la luz de lámparas luminosas (Phillips TLA05/40 W), dispuestas a una separación de 4 cm. Esta comprobación se repitió después de un almacenamiento en la oscuridad de la

30. mezcla fotopolimerizable de 5 días a 60°C. Después de un perio-

do de exposición de en cada caso 5 minutos se obtienen los siguientes resultados:

5.	Fotoiniciador	Concentra- cion	Dureza al pén- dulo segun König (seg)	
			inmediata- mente	después de 5 días a 60°C
	óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenil- fosfina	1 %	73	73
10.	óxido de 2,6-dimetoxibenzoildifenil- fosfina	2 %	62	60
	óxido de pivaloildifenilfosfina (comparación)	2 %	60	10
	bencildimetilcetal (comparación)	2 %	45	40
	α-hidroxiisobutirofenona (comparación)	2 %	20	19

15.

Ejemplo 28

Mediante esterificación de 143 partes de anhídrido de ácido tetrahidroftálico y 175 partes de anhídrido de ácido maleico con 260 partes de dietilenglicol se prepara una resina de poliéster insaturada que se disuelve al 64 % en estireno y se estabiliza con un 0,01 % de hidroquinona.

Para los ensayos de endurecimiento bajo la luz se agrega a 100 partes de esta solución 20 partes de TiO₂, 10 partes de una solución al 1 % de parafina en estireno así como el correspondiente iniciador en la cantidad indicada. La resina se aplica con una rasqueta en un espesor de capa de 60/u sobre placas de vidrio e inmediatamente se irradia durante 20 segundos bajo una lámpara de alta presión de mercurio (100 W/cm de longitud de arco) a una distancia de 10 cm. Se obtienen los siguientes resultados:

30.

	concentración del iniciador	Dureza al péndu- lo según König (seg)
5.	óxido de 2,4,6-trimetilben- zoildifenilfosfina	1 % 126
	óxido de 2,6-dimetoxiben- zoildifenilfosfina	1 % 81
	óxido de 3,4-dimetilbenzoil- difenilfosfina	2 % 20
	bencilo, metildietanolamina	2 % + 4 % 32

10. Mientras las resinas sensibilizadas con los inicia-
dores de la presente invención después de un almacenamiento
durante 5 días a 60°C no muestran ninguna caída de la reactivi-
dad digna de mención ya había gelificado el preparado con
bencil/amina.

Ejemplo 29

15. A 100 partes de la resina preparada según el Ejem-
plo 28 se agregan 15 partes de una solución al 0,7 % de para-
fina (punto de fusión 50 hasta 52°C) en estireno donde se ha
disuelto el fotoiniciador. A la resina se le agrega aún un
3 % de pigmento de color, se rasquetan películas de 100/μ
20. de espesor sobre vidrio y se exponen a la luz durante 20
segundos como en el ejemplo 10. De estos resultados se apre-
cia que los iniciadores de la presente invención también son
adecuados para endurecer lacas pigmentadas con color o bién
cintas de estampación, también cuando se combinen con inicia-
25. dores tradicionales no o poco utilizables. Para ésto, es de-
cir, que muestran un efecto sinérgico.

	Iniciador	Dureza al péndulo según König en seg. con pigmentación por		
		"Heliogen-grün 8721"	"Heliogen-blau 7080"	"Lithol-scharlach 4300"
5.	2 partes de óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina	123	129	161
	1 parte de óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina	129	125	170
	1 parte de bencildimetilcetal			
10.	2 partes de bencildimetilcetal	49	solo superficialmente endurecido	169

Ejemplo 30

- Se prepara una solución metanólica al 65 % de una mezcla de un 60 % de un copoliamida de ácido adípico, hexametilendiamina, 4,4'-diaminodieciclohexilmetano y ϵ -caprolactama, 25 % del diéter de un 1 mol de etilenglicol y 2 moles de N-hidroxiometil-acrilamida, 13,2 % de bencenosulfoamida y 1,8 % de óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina así como un 0,2 % de la sal de aluminio de la N-nitrosociclohexilhidroxialamina y 0,01 % de un colorante negro (color Index nº 12 195). La solución se vierte en forma de capas sobre una chapa de acero dotada de una laca de adhesión de manera que después de secar a unos 70°C se forme una capa con las masas de registro fotopolimerizables en un espesor de capa de 680/um.
- La placa de estampación de fotopolímero resultante se expone como indicado en el texto a la exposición de imagen y con una mezcla de alcohol-agua se retiran por lavado las partes de la capa sin exponer a la luz. La placa necesita para el desarrollo impecable de un valor de tonalidad de retícula del 3% con un ancho de líneas de retícula de 60 líneas por 1 cm

un tiempo de exposición mínimo de 4 minutos cuando la exposición se efectúa con tubos luminosos altamente abstinicos desde una distancia de 5 cm.

Ejemplo 31

5. Se procede como en el ejemplo 30 pero solo se emplean un 11,4 % de bencenosulfoamida y adicionalmente un 1,8 % de metildietanolamina. El tiempo de exposición mínimo asciende solo a 3 minutos.

Ejemplo 32

10. Se procede como en el ejemplo 30 pero como compuesto de óxido fosfínico se emplean un 1,8 % de óxido de 2,6-dimetoxibenzoildifenilfosfina como fotoiniciador. El tiempo de exposición mínimo asciende a 4,5 minutos.

Ejemplo 33

15. Se procede como en el ejemplo 31 pero como iniciador se emplean 1,8 % de óxido de 2,6-dimetoxibenzoildifenilfosfina. El tiempo de exposición mínimo asciende solo a 2,5 minutos.

Ejemplo 34

20. Se procede como en el ejemplo 31 pero como iniciador se emplea sin embargo 1,8 % de óxido de versatoildifenilfosfina (óxido de 2,2-dimetiloctancarbonildifenilfosfina). El tiempo de exposición mínimo asciende a 3,5 minutos.

Ensayo comparativo A

25. Se procede como en el ejemplo 30 pero como fotoiniciador se emplean un 1,8 % de bencildimetilcetal. Bajo condiciones por lo demás comparables asciende aquí el tiempo de exposición mínimo a 5 minutos. Las masas de registro de la presente invención tienen por lo tanto en comparación una reactividad elevada en un 25 hasta un 100 %.

Ejemplo 35

- Se procede como en el ejemplo 30. Se suprime sin embargo la adición del colorante y en lugar de la sal de aluminio se emplea la sal potásica de la N-nitrosociclohexilhidroxilamina. La capa preparada de la masa de registro fotopolimerizable tiene un espesor de capa seca de 500/um. La placa necesita para el desarrollo impecable de un valor de tono de retícula del 3 % con un ancho de líneas de retícula de 34 líneas por cm, como frecuentemente se selecciona por ejemplo para la impresión de periódicos, un tiempo de exposición mínimo de 50 segundos, cuando la exposición se efectúa con una lámpara de alta presión de mercurio dotada de hierro, comercial, con reflector, a una separación de 50 cm y con una recepción de potencia eléctrica del mechero UV de 3.000 vatios/hora. La demás elaboración de la placa se efectúa como descrito en el ejemplo 30.

Ejemplo 36

- Se procede como en el ejemplo 35 pero solo se emplean un 11,4 % de bencenosulfonamida. Adicionalmente contiene la masa un 1,8 % de metildietanolamina. El tiempo de exposición mínimo asciende solo a 35 segundos.

Ejemplo 37

- Se procede como en el ejemplo 35 pero solo se emplean un 11,4 % de bencenosulfonamida y, adicionalmente, un 0,9 % de metildietanolamina y un 0,9 % de bencildimetilcetal. Además se utilizan, en lugar del óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina un 1,8 % de óxido de 2,6-dimetoxibenzoildifenilfosfina. El tiempo de exposición mínima asciende aquí asimismo a 35 segundos.

Ensayo comparativo B

5. Se procede como en el ejemplo 35 pero como fotoiniciador se emplea un 1,8 % de bencildimetilcetal. El tiempo de exposición mínimo asciende bajo las condiciones indicadas a 55 segundos.

Ejemplo 38

10. A 650 partes de un poliéster insaturado de ácido fumarico, anhídrido de ácido trimelítico y dietilenglicol con un índice de acidez de 140 se agregan y mezclan 400 partes de una mezcla de cantidades iguales de tetraetilenglicoldimetacrilato y dialilftalato, 2 partes de hidroquinona y 7 partes de óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina. A la máquina de registro líquida resultante se agregan 110 ppm de N-nitrosodifenilamina.

15. En forma en sí conocida se prepara de las masas de registro moldes de estampación de relieve. Para ello se vierten las masas de registro líquidas en forma de capa sobre chapas de acero dotadas de laca de adhesión como soportes, se ajustan con la rasqueta espesores de capa de 800/um y después
20. se cubren las capas evitando incrustaciones de aire con una lámina de poliéster transparente de 6/um de espesor. Las capas líquidas de las masas de registro se exponen por los negativos colocados sobre la lámina de poliéster a la imagen con una lámpara de presión media de mercurio comercial. Los negativos y las láminas de poliéster se retiran y después se extraen por lavado las partes de la capa sin exponer de las masas de registro con una solución acuosa al 0,5 % de sosa. Las
25. informas de relieve resultante se secan y en cada caso se exponen ulteriormente durante 2 minutos a la luz. Como tiempo
30. de exposición correcto, en el que quedan anclados impecable-

5. mente sobre la chapa soporte todos los elementos necesarios de la imagen, estos son: retícula con 40 líneas/cm y un valor de tonalidad de un 3 %, puntos libres con un diámetro de la superficie estampadora de 0,3 mm, líneas finas con una sección de 0,07 mm, se determinan bajo las condiciones indicadas de 9 unidades de exposición con un automático de exposición comercial. El relieve está impecable y corresponde a las exigencias impuestas.

Ensayo comparativo C

10. Se procede exactamente como en el ejemplo 38, pero en lugar del óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina se emplean 8 partes de bencildimetilcetal.

15. Con esta masa de registro líquida se determina después del procedimiento anteriormente descrito un tiempo de exposición necesario de 23 unidades de exposición, es decir, un tiempo de exposición en el factor 2,5 más largo.

Ejemplo 39

20. 294 partes de un acetato de polivinilo parcialmente saponificado (grado de saponificación 82 moles-%, peso molecular medio = 500) se disuelven mediante agitación durante varias horas en 294 partes a 90°C. Después de enfriar a 70°C se agregan bajo agitación 200 partes de una mezcla de monómeros de 180 partes de 2-hidroxietilmetacrilato, 20 partes de 25. 1,1,1-trimetilolpropantriacrilato, 10 partes de óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina y 2 partes de 2,6-di-terc.-butil-cresol. La solución homogénea, viscosa, se separa por filtración y se desgasifica bajo presión reducida. Mediante aplicación sobre una chapa de acero provista de una laca de adhesión y secado durante 24 horas a temperatura ambiente se 30. obtiene una capa de la masa de registro de 550/um de espesor

- no pegajosa. Después de una exposición previa durante dos segundos y exposición a continuación durante 40 segundos a través de un negativo en un expositor plano dotado de tubos fluorescentes y ulterior extracción por lavado con agua mediante un lavador pulverizador así como secado a continuación a 100°C se obtiene un cliché con buena estructura de relieve y excelentes propiedades mecánicas de la que se pueden estampar varias milhar de estampaciones. Los moldes de estampación de relieve dan en el ensayo de presión unas escrituras negativas legibles también desarrolladas que corresponden totalmente a las exigencias de los periodos.

Ejemplo 40

- Como en el ejemplo 39 se prepara una placa de estampación con la masa de registro que, sin embargo, en lugar de óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina contiene la misma cantidad de óxido de 2,6-dimetoxibenzoil-difenilfosfina. El tiempo de exposición previo asciende a unos 2 segundos, el tiempo necesario para la exposición de la imagen a 45 segundos.

Ensayo comparativo D y E

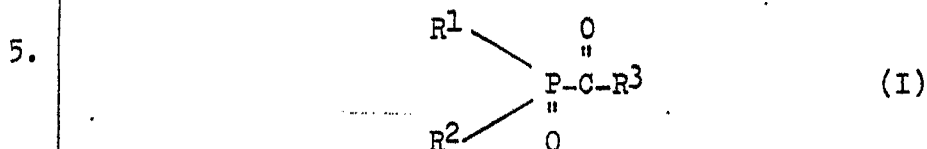
- Como descrito en el ejemplo 39 se prepara una placa de estampación con una masa de registro que, sin embargo, como fotoiniciador contiene en cantidad igual los iniciadores conocidos bencildimetilcetal (Ensayo comparativo D) o bien benzoinisopropiléter (Ensayo comparativo E). La comparación de tiempo de exposición necesario de las masas de registro con en cada caso igual contenido de cantidad en fotoiniciador correspondiente muestra los siguientes resultados:

	Masa de registro conteniendo	Exposición previa	Exposición de imagen
	óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildi- fenilfosfina (ejemplo 39)	2 seg.	40 seg.
5.	óxido de 2,6-dimetoxibenzoildi- fenilfosfina (Ejemplo 40)	2 seg.	45 seg.
	Bencildimetilcetal (Ensayo comparativo D)	4 seg.	90 seg.
	Benzoinisopropiléter (Ensayo comparativo E)	6 seg.	120 seg.
10.	Los moldes de estampación de relieve preparados de las placas de estampación así expuestas según el ensayo comparativo D dan en el ensayo de presión, en comparación con los moldes de estampación de relieve preparados según el ejemplo 39 unas escrituras negativas de peor desarrollo y menos exactas.		
15.	<u>Ejemplo 41 y Ensayo comparativo F</u>		
20.	Como en el ejemplo 39 y en el ensayo comparativo D se preparan independientemente en igual forma placas de estampación que solo se diferencian entre sí en que en un caso contiene óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (Ejemplo 41) y en el otro caso bencildimetilcetal (Ensayo comparativo F) en la capa fotopolimerizable de la masa de registro. Una al lado de otra se exponen las diferentes placas sin exposición previa directamente con una lámpara de alta presión		
25.	de mercurio dotada de hierro, comercial, con reflector, a una separación de 75 cm y con una recepción de potencia eléctrica del mechero UV de 5 kW/hora a la imagen de un negativo y se determinan los tiempos de exposición mínimos necesarios. Estos ascienden en las placas de estampación según el ejemplo 41		
30.	(según la presente invención) a 60 segundos, en las placas de		

estampación según el ensayo comparativo F a 110 segundos.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de compuestos de óxido de acilfosfina de fórmula general



10. donde R¹ significa un resto alquilo de cadena recta o ramificada, con 1 hasta 6 átomos de carbono, un resto ciclohexilo, ciclopentilo, arilo, arilo sustituido por halógeno, alquilo o alcoxi, un resto heterocíclico de cinco o de seis miembros, conteniendo S ó N; R₂ tiene el significado de R¹, donde R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes entre si, o R²

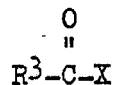
15. significa un resto alcoxi con 1 hasta 6 átomos de carbono, un resto ariloxi o un resto arilalcoxi, o R¹ y R² están unidos entre si formando un anillo; R³ significa un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 2 hasta 18 átomos de carbono, un resto cicloalifático conteniendo 3 hasta 12 átomos de carbono, un resto fenilo o naftilo sustituido por alquilo, alcoxi o ticalcoxi, un resto heterocíclico de cinco o de seis miembros, conteniendo S ó N, donde los restos R³ en caso dado llevan ulteriores grupos funcionales, o la agrupación:



30. donde R¹ y R² tienen el significado arriba indicado y X significa un resto fenilo o un resto alifático o cicloalifático-

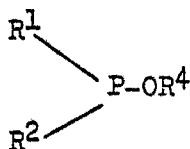
co, divalente, conteniendo 2 hasta 6 átomos de carbono, y donde, en caso dado, como mínimo uno de los restos R¹ hasta R³ está olefínicamente insaturado, caracterizado porque haluros de ácido, de la fórmula general

5.



donde X significa cloro o bromo y R³ tiene el significado indicado más arriba, se hace reaccionar con una fosfina de fórmula general

10.



15.

donde R¹ y R² tiene el significado arriba indicado y R⁴ significa un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 hasta 6 átomos de carbono, o un resto cicloalquilo con 5 ó 6 átomos de carbono, a temperaturas entre -30 y +130°C, en caso dado en presencia de un disolvente orgánico inerte.

20.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la fórmula I R³ significa un resto alifático terciario.

25.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la fórmula I R³ significa un resto fenilo mono-, di- o trialquil-sustituido, donde él o los restos alquilo contienen 1 hasta 8 átomos de carbono.

30.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la fórmula I R³ significa un resto fenilo, piridilo, furilo o tienilo, como mínimo dos veces sustituido,

que como mínimo en ambos átomos de carbono adyacentes al lugar de enlace con el grupo carbonilo lleva los sustituyentes A y B, que pueden ser iguales o diferentes entre sí, y restos alquilo, alcoxi o alquiltio conteniendo 1 hasta 6 átomos de carbono, restos cicloalquilo conteniendo 5 hasta 7 átomos de carbono, restos fenilo o átomos de halógeno, o R³ significa un resto α -naftilo como mínimo sustituido en las posiciones 2,8 por A y B, o un resto β -naftilo sustituido como mínimo en las posiciones 1,3 por A y B.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque R³ significa un resto 2,4,6-trimetilfenilo, 2,3,6-trimetilfenilo, 2,6-dimetoxifenilo, 2,6-diclorofenilo, 2,6-bis-(metiltio)-fenilo o un resto 2,3,5,6-tetrametilfenilo.

6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque R³ significa un resto 2,4,6-trimetilpiridilo-3 ó un resto 2,4-dimetil-tienilo-3.

7.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque R³ significa un resto 1,3-dimetil-naftalino-2, un resto 2,8-dimetil-naftalino-2, un resto 1,3-dimetoxi-naftalino-2 o un resto 2,8-dimetoxinaftalino-1.

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 hasta 7, caracterizado porque R¹ y R² tienen el significado de fenilo o fenilo sustituido por C₁-C₆-alquilo.

9.- Procedimiento para la obtención de compuestos de óxido de acilfosfina, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 52 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 SET. 1970
J. M. GOMEZ ACEBO Y POMEYBASF AKTIENGESELLSCHAFT
D. e. Firmado: J. Suarez-Diaz