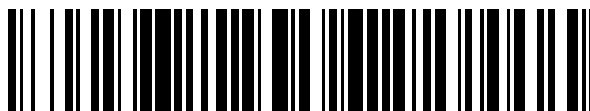


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 565**

51 Int. Cl.:
C08F 220/36 (2006.01)
C09K 19/38 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05108850 .8**
96 Fecha de presentación: **26.09.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1767553**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.03.2007**

54 Título: **Polímeros de uretano-(met)acrilato), curables mediante radiación UV**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.04.2012

73 Titular/es:
Dejima Tech B.V.
Delta 21
6825 ML Arnhem, NL

72 Inventor/es:
Erdhuisen, Erwin Wilhelmus Petrus

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

ES 2 379 565 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polímeros de uretano-(met)acrilato), curables mediante radiación UV

5 La presente invención, se refiere a polímeros de uretano-(me)acrilato, curables mediante radiación UV, a una película óptica que contiene los citados polímeros de uretano-(met)acrilato, y a un expositor (pantalla de visualización) que contiene la citada película óptica.

10 Los expositores (pantallas de visualización) cristalinos líquidos, los cuales comprenden una célula activa que contiene material cristalino líquido, de bajo peso molecular, y una capa de retardo, son conocidos, en el arte especializado de la técnica, comprendiendo, la citada capa de retardo, un material de alto peso molecular y un sustrato. Son de particular interés, las capas de retardo, las cuales se dan a conocer en el documento de patente europea EP 869 680, y que, a menudo se denominan como "películas de retardo emparejadas mediante T", y éstas se encuentran comercialmente disponibles en el mercado, con el nombre comercial de Twistar®. Éstas contienen un material de alto peso molecular, que tiene por lo menos, por encima de su Tg, una fase nemática, y la diferencia de la Tc de la capa de Twistar®, y la Tc del material de bajo peso molecular de la célula del expositor, es la correspondiente a un valor comprendido dentro de uso márgenes que van desde -30°C, hasta +30°C, y de una forma preferible, de un valor menor.

20 Estas capas de retardo, se fabrican, de una forma típica, a base de un poliéter obtenible mediante la polimerización de una mezcla de monómeros, la cual comprende:

- (a) un compuesto que contiene OH, y
- (b) un mono-epóxido que contiene un grupo mesogénico.

25 Las síntesis de estos polímeros, es incómoda y cara. Puesto que existe una necesidad que va en aumento, en cuanto a lo referente a poder disponer de expositores o pantallas de visualización que sean baratos, los citados poliéteres caros, son demasiado caros en la práctica y, así, por lo tanto, los expositores de visualización emparejados mediante T, no pueden utilizarse en aplicaciones de reducido precio. Así, por lo tanto, existe una necesidad en cuanto al hecho de poder disponer de un procedimiento más eficiente, para la fabricación de poliéteres de LC.

35 El documento de patente estadounidense US 5.308.535 y el documento de patente europea EP 293.911, proporcionan ejemplos de polímeros de cristalinos líquidos, los cuales son susceptibles de poderse obtener mediante la reticulación de polímeros que contienen grupos OH libres, con un agente de reticulación, capaz de reticular dichos grupos OH, como por ejemplo, un diisocianato. Los polímeros obtenidos, no son susceptibles de poderse curar mediante radiación UV.

40 Se ha encontrado ahora el hecho de que, pueden obtenerse fácilmente poliéteres curables, mediante la utilización de enlaces de diamina y pre-polímeros de acrilato-éter, para formar eslabones de uretano. Los polímeros de uretano - (met)acrilato, curables mediante radiación UV, de esta forma obtenidos, son baratos y, el procedimiento, permite la obtención de un gran número de polímeros, mediante la selección de varios bloques de construcción. Con esta finalidad, la presente invención, se refiere a un polímero de uretano - (met)acrilato, curable mediante radiación UV, tal y como se define en la reivindicación 1.

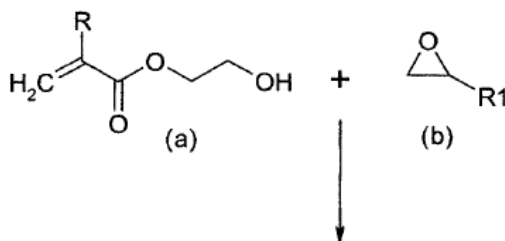
45 Los uretano-(met)acrilatos curables mediante radiación UV, se sintetizan en un proceso de dos etapas. El procedimiento, comprende, hacer reaccionar 1) un monómero hidroxiacrilato simple (a), con un mono-epóxido que contiene un grupo mesogénico (b), para obtener un propolímero de monoacrilato (c), y 2) enlazar el prepolímero de monoacrilato con un enlace de diisocianato d), para obtener el polímero de uretano-(met)acrilato curable mediante radiación UV (e).

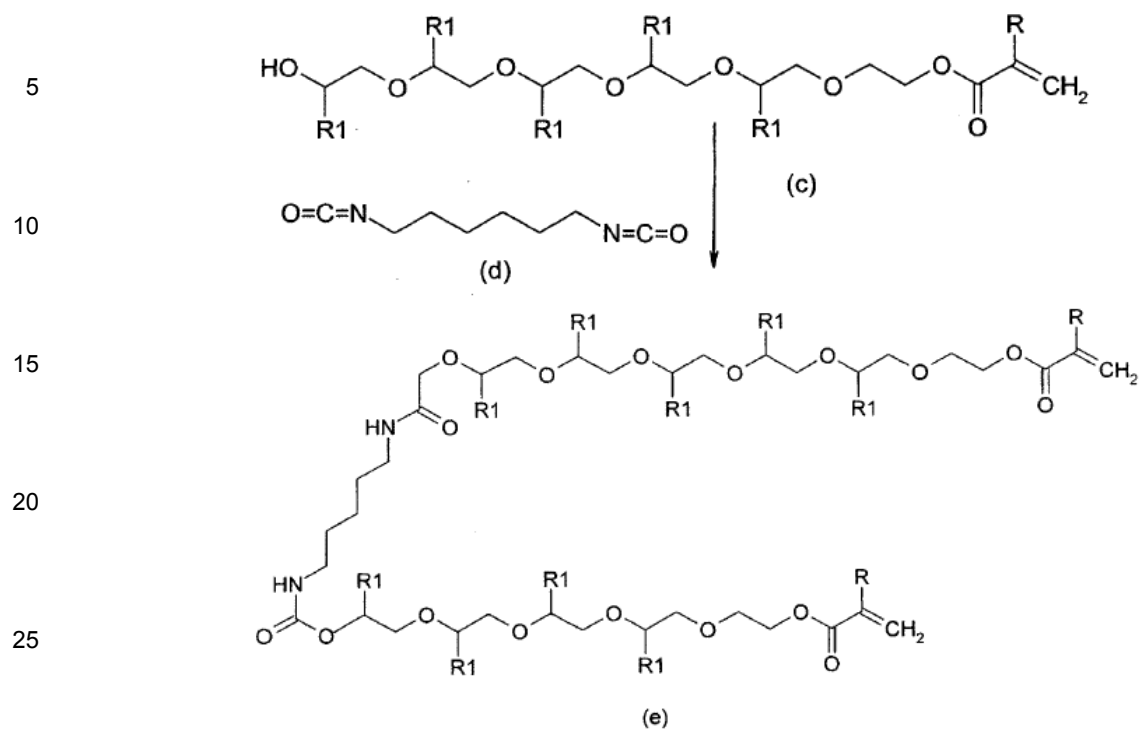
50 Esta reacción, puede ilustrarse mediante el ejemplo del siguiente esquema, en donde, R, es H ó CH₃, y R1, es un porción que contiene un grupo mesogénico.

55

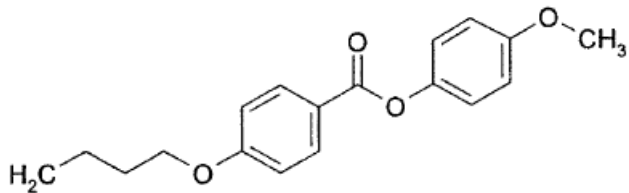
60

65





ejemplo: R1

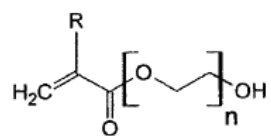


40 En primer lugar, se procede sintetizar un prepolímero (mono-hidroxi(met)acrilato), mediante la reacción de un hidroxilo-(met)acrilato con un monómero de epoxi mesogénico. Este mecanismo, el cual se denomina “mecanismo de monómero activado”, puede catalizarse mediante eterato dietílico de trifluoruro de boro. En la segunda etapa, los grupos terminales hidroxilo del prepolímero, se hacen reaccionar con poliisocianatos (funcionalidad 2 ó mas). Dos o más cadenas de polímeros, se conectan a la molécula de poliisocianato, mediante un grupo uretano, y se obtiene un polímero cristalino líquido, reticulable mediante radiación UV.

45

Los ejemplos de hidroxil(met)acrilatos, son los siguientes:

(Met)acrilatos etoxilados: R=H ó CH₃, n = 1 – 10

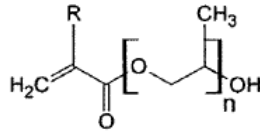


| R | n | Nombre | Peso molecular | Fabricante |
|-----------------|----|----------------------------------|----------------|------------|
| H | 1 | HEA (hidroxietil-acrilato) | 116 | Cognis |
| | 6 | Bisomer PEA6 | 336 | Cognis |
| CH ₃ | 1 | HEMA (hidroxietil-(met)acrilato) | 130 | Cognis |
| | 3 | Bisomer PEM3 | 218 | Cognis |
| | 5 | HEMA-5 | 306 | Bimax |
| | 6 | Bisomer PEM6 LD | 350 | Cognis |
| | 10 | HEMA-10 | 526 | Bimax |

ES 2 379 565 T3

(Met)acrilatos propoxilados: R=H ó CH₃, n = 1 – 10

5

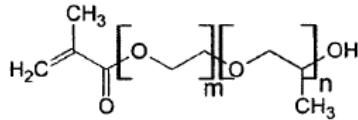


| R | N | Nombre | Peso molecular | Fabricante |
|-----------------|---|------------------------------------|----------------|------------|
| H | 1 | HPA (hidroxipropil-acrilato) | 130 | Cognis |
| | 6 | Bisomer PEA6 | 420 | Cognis |
| CH ₃ | 1 | HPMA (hidroxipropil-(met)acrilato) | 144 | Cognis |
| | 5 | Bisomer PPM5S | 376 | Cognis |

10

Metacrilatos etoxilados / propoxilados: m = 1 – 10, n = 1 – 10

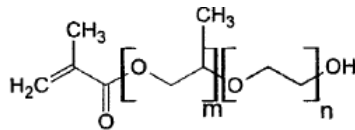
15



20 m=6, n=3: Bisomer PEM63P (Cognis; peso molecular = 524)

Metacrilatos propoxilados / etoxilados: m = 1 – 10, n = 1 – 10

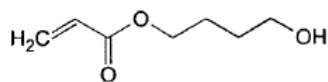
25



30 m=6, n=3: Bisomer PEM63E (Cognis; peso molecular = 572)

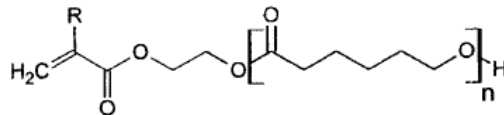
butanodiol mono-acrilato: BASF (peso molecular = 144)

35



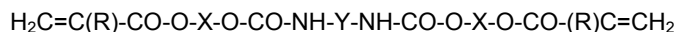
HE(M)A modificado con caprolactona: R=H ó CH₃, n= 1 - 10

40



| R | n | Nombre | Peso molecular | Fabricante |
|-----------------|----|--------------|----------------|------------|
| H | 1 | Tone M-101 | 230 | Dow |
| | 2 | Tone M-100 | 344 | Dow |
| | 3 | Placel FA-3 | 458 | Daicel |
| | 4 | Placel FA-4 | 572 | Daicel |
| | 5 | Placel FA-5 | 686 | Daicel |
| | 10 | Placel FA-10 | 1256 | Daicel |
| CH ₃ | 1 | Tone M-201 | 244 | Dow |
| | 2 | Placel FM-2 | 358 | Daicel |
| | 3 | Placel FM-3 | 472 | Daicel |
| | 4 | Placel FM-4 | 586 | Daicel |
| | 5 | Placel FM-5 | 700 | Daicel |

El polímero de uretano-(met)acrilato curable mediante radiación UV, tiene la siguiente fórmula:



en donde:

R es, de una forma independiente, H ó CH₃;

X es, de una forma independiente, un grupo lineal que contiene por lo menos una cadena lateral de LC;

Y, es un grupo de enlace.

De una forma preferible, el polímero de uretano-(met)acrilato curable mediante radiación UV, tiene la fórmula facilitada anteriormente, arriba, en donde:

X es, de una forma independiente, un enlace poliglicólico, el cual tiene la fórmula



en donde, R¹, R², R³, R⁴, y R⁵ son, de una forma independiente, H, CH₃, o una porción LC, siendo, por lo menos una de las R¹ y R², una porción LC;

m y n son, de una forma independiente, un número entero de 1 a 10;

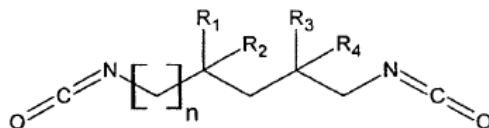
p, es un número entero de 2 a 4;

x y q son, de una forma independiente, un número entero de 0 a 5.

Este compuesto de poliisocianato, contiene la porción "Y", la cual, de una forma preferible, es un grupo de enlace, de hidrocarburo, seleccionado de entre el alquileo, el alquilenilo, el arileno, y el alquilenarileno, el cual puede encontrarse ramificado o no ramificado, y el cual contiene porciones cicloalquileo y / o cicloalquilenilo.

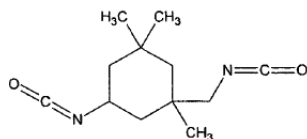
Los ejemplos, son:

Diisocianatos alifáticos

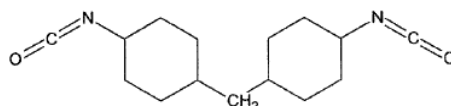


| N | R | Nombre | Peso molecular | Fabricante |
|-----------------------------|---|--|---|------------|
| 0 | R ₁ -R ₄ = H | 1,4-diisocianatobutano | 140 | |
| 2 | R ₁ -R ₄ = H | Hexametilendiisocianato (HDI) ¹⁾ | 168 | Bayer |
| 4 | R ₁ -R ₄ = H | Octametilendiisocianato | 196 | |
| 8 | R ₁ -R ₄ = H | 1,12-diisocianatododecano | 252 | |
| 1 | R ₁ -R ₃ = CH ₃ ; R ₂ -R ₄ = H | 1,5-diisocianato-2-metil-pentano | 168 | |
| 2 | R ₁ -R ₃ = CH ₃ ; R ₄ = H R ₁ = H; R ₂ -R ₄ = CH ₃ | 2,4,4-trimetilhexametilendiisocianato 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato | 210 (mezcla 1:1 de 2 isómeros) ²⁾ | Degussa |
| ¹⁾ Desmodur H | | | | |
| ²⁾ Vestanat TMDI | | | | |

Diisocianatos cíclicos alifáticos: IPDI y H₁₂MDI



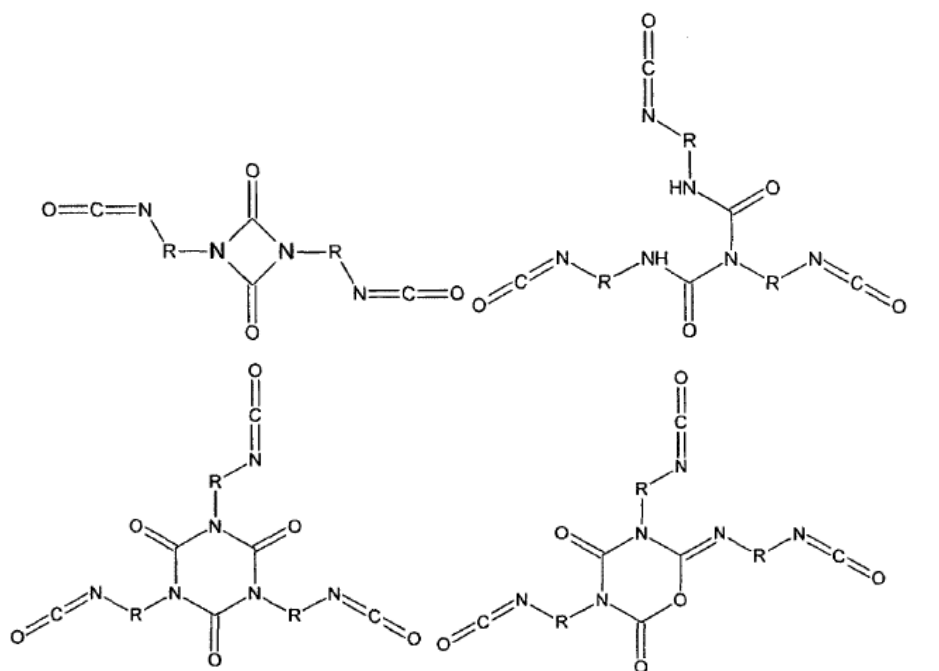
IPDI: isoforondiisocianato / Desmodur I, (peso molecular = 222)



H₁₂MDI: dicitlohexilmetan-4,4'-diisocianato /Desmodur W, mezcla de isómeros cis / trans (peso molecular = 262)

Poliisocianatos alifáticos basados en estructuras oligoméricas de HDI e IPDI

- 5 Existen varios materiales que se encuentran comercialmente disponibles en el mercado, con diferentes productos oligoméricos de adición, de ambos, el HDI y IPDI. Dependiendo de las condiciones de reacción, estos productos, pueden tener estructuras diméricas (uretdiona) o estructuras triméricas (biuret, isocianurato, y la estructura trimérica cíclica, asimétrica, iminoxadiazindiona).
- 10 Existen, también, varios fabricantes que tiene unas listas extensivas de esta clase de productos, como por ejemplo, la firma Bayer (con la marca comercial de Desmodur®), la firma Basf (con la marca comercial de Basonat®) y la firma Rhodia (con la marca comercial de Tolonate®. Los siguientes compuestos, son sólo ejemplos.



“isocianurato” (trímero simétrico)

“iminoxadiazindiona” (trímero asimétrico)

| Desmodur(®) | Tipo | % en peso | NCO (%) | Viscosidad (mPas.s, 23°C) | Funcionabilidad de los grupos NCO ¹⁾ | Peso equivalente ³⁾ |
|------------------------|-------------------------|-----------|---------|----------------------------|---|--------------------------------|
| H | HDI | 100 | 50,0 | 3 | 2,0 | 84 |
| I | IPDI | 100 | 37,8 | 10 | 2,0 | 111 |
| W | H12MDI | 100 | 32,0 | Sólido (p. de fusión 23°C) | 2,0 | 131 |
| N100 | HDI-biuret | 100 | 22,0 | 10.000 | 3,8 | 191 |
| N3200 | HDI-biuret | 100 | 23,0 | 2.500 | 3,5 | 183 |
| N3790 BA ³⁾ | HDI-isocianurato | 100 | 18,0 | 2.000 | 4,1 | 236 |
| N3300 | HDI-isocianurato | 100 | 21,8 | 3.000 | 3,5 | 193 |
| N3600 | HDI-isocianurato | 100 | 23,0 | 1.200 | 3,2 | 180 |
| N3400 | HDI-uretdiona | 100 | 21,8 | 170 | 2,5 | 193 |
| XP2410 | HDI-trímero asimétrico | 100 | 24,0 | 700 | 3,1 | 175 |
| NZ1 | Combinación de HDI-IPDI | 100 | 20 | 3.000 | 2,8 | 210 |
| Z4470 BA | IPDI-isocianurato | 100 | 11,9 | 600 | 3,3 | 360 |

¹⁾Número de grupos isocianato por molécula

²⁾Peso molecular de 1 equivalente de NCO = 42 / %NCO

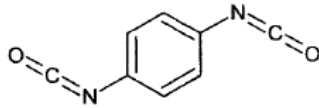
³⁾BA = acetato de butilo

ES 2 379 565 T3

Aparte de poliisocianatos alifáticos a los que se hace referencia anteriormente, arriba, pueden también utilizarse di/poliisocianuratos aromáticos. Las estructuras de la mayoría de estos materiales comunes, se proporciona abajo, a continuación.

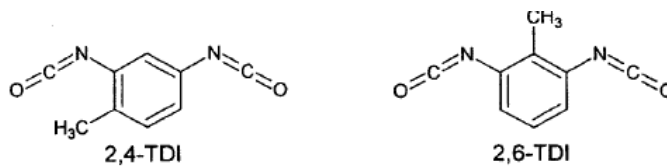
5 PPDI: p-fenilendiisocianato (punto de fusión = 96°C; peso molecular =160)

10



15 2,4-TDI / 2,6-TDI: toluen-2,4-diisocianato (punto de fusión = 22° C) y toluen-2,6-diisocianato (punto de fusión = 18° C; peso molecular = 174)

20



25 Se encuentran también disponibles, en el mercado, mezclas de estos materiales:

[65/35] (2,4-TDI/2,6-TDI): punto de fusión = 5°C

[80/20] (2,4-TDI/2,6-TDI): punto de fusión = 18°C

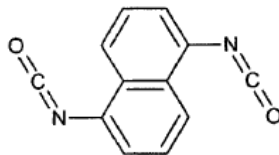
30

Diisocianatos basados en difenilmetano: MDI (peso molecular = 250)

| Copiar f de la pá | Sustitución | -H | -N=C=O | Punto de fusión (°C) |
|----------------------|-------------|--------|--------|-------------------------|
| | | | | |
| 4,4 | | R2, R4 | R1, R3 | 39,5 |
| 2,4 | | R1, R4 | R2, R3 | 34,5 |
| 2,2 | | R1, R3 | R2, R4 | 46,5 |

NDI: naftalen-1,5-diisocianato (punto de fusión = 127°C; peso molecular = 210)

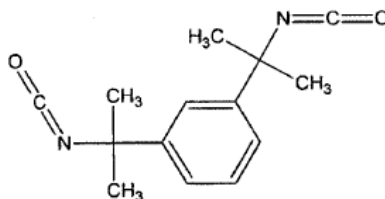
35



40

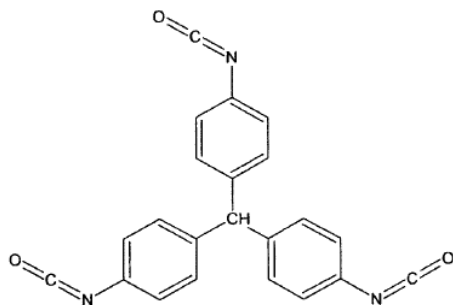
m-TMDI: m-tetrametilhexilendiisocianato (peso molecular = 244)

45



50

trifenilmetan-4,4',4"-trisisocianato (punto de fusión = 91°C; peso molecular = 367)

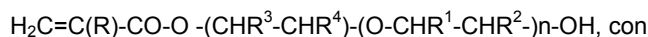


El polímero de uretano-(met)acrilato curable mediante radiación UV, de una forma preferible, tiene la fórmula proporcionada anteriormente, arriba, en donde:

- R es CH³;
- R¹, R³ y R⁴, son H;
- R², es una porción de LC
- N, es 3-8; e
- Y, es - (CH₂)_m-.

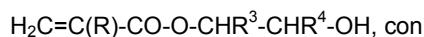
La invención, se refiere, también, a un procedimiento para la preparación del polímero de uretano-(met)acrilato curable mediante radiación UV, el cual comprende las siguientes etapas:

a) hacer reaccionar un éster (met)acrílico hidroxi-funcional, de la fórmula:



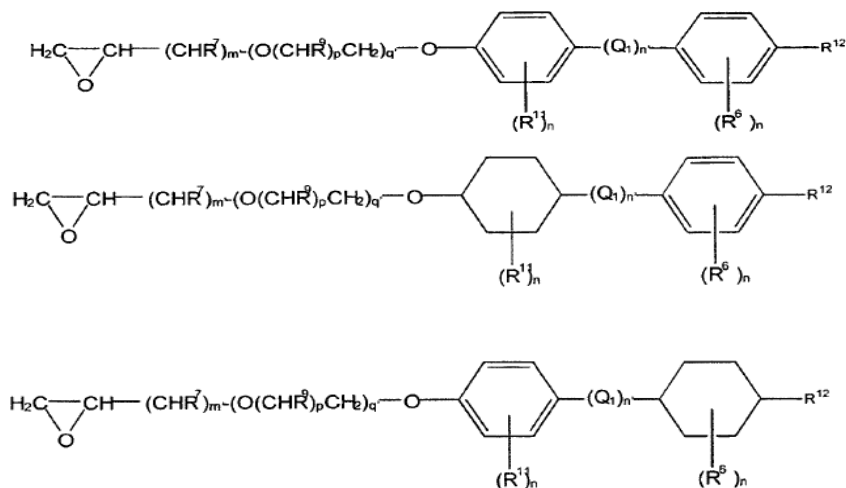
b) un isocianato de la fórmula O=C=N-Y-N=C=O; en donde, R, R¹-R⁴, e Y, tienen los significados proporcionados anteriormente, arriba.

El éster (met)acrílico hidroxi-funcional, se obtiene, de una forma preferible, procediendo a hacer reaccionar a) un éster (met)acrílico hidroxi-funcional, de la fórmula:



b) una porción de LC epoxi-funcional, de la fórmula C₂H₃O-LC, en donde, C₂H₃O, representa un grupo epoxi y, LC, un grupo cristalino, líquido.

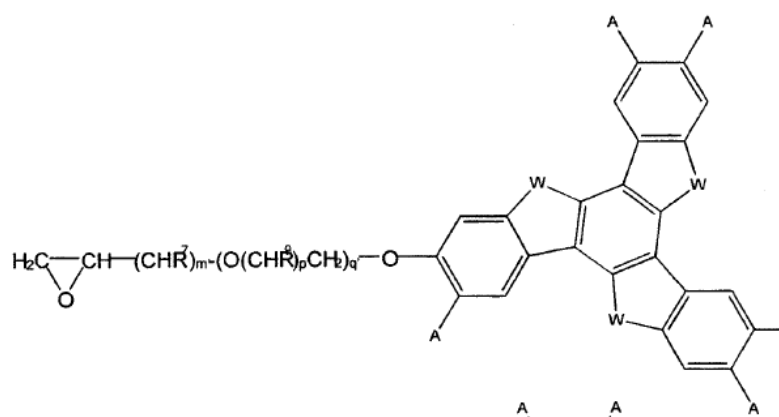
Las porciones de LC, se conocen, por ejemplo, a raíz del documento de patente europea EP 868680. Los monoepóxidos que contienen grupos mesogénicos son, por ejemplo, aquéllos que satisfacen a las fórmulas que se facilitan abajo, a continuación.



5

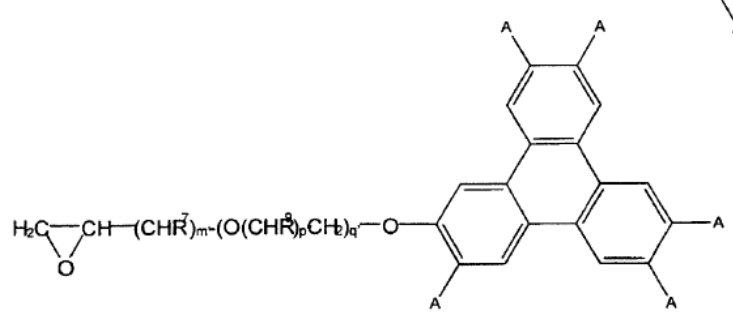
10

15

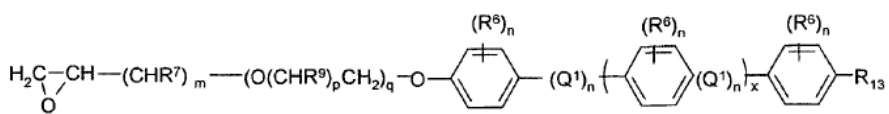


20

25



30

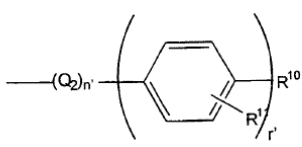


en donde,

35

Q₁, significa -C(O)-O-, -C=C-, -O-C(O)-, -N=C-, -C=N-, -C≡C-, -N=N-, ó -N(→O)=N-;
 W, significa C, O, ó S,
 A, significa

40



45

50

Q², significa -O-C(O)-, -O-, ó -O-C(O)-C=C-,
 R¹², significa -O-R⁸, -COO-R⁸, -OCO-R⁸, -NO², -CN, -HC=C(CN)₂, -C(CN)=C(CN)₂, ó -R⁸,
 R¹³, significa H, fenilo ó R¹²,
 R¹⁴, significa un O-alquilo, que tiene 1 – 5 átomos de carbono, ó R⁶,
 R¹¹, significa un grupo alquilo, que tiene 1 – 5 átomos de carbono,
 R⁶, significa un grupo alquilo, que tiene 1 – 5 átomos de carbono,
 R⁷, significa H ó CH₃,
 p', es 1-7,

55

m' es 0 – 12, con la condición de que, se excluyan los compuestos que tienen un átomo de oxígeno, en la posición α ó β, con respecto al oxígeno del grupo epoxi (vecinal o geminal)
 n', es 0 ó 1,
 n, es 0, 1, ó 2,
 q', es 0-3, con la condición de que q ≠ 0, cuando m = 0,
 r', es 0 ó 1,
 x, es 0-4,

60

R⁸, significa un grupo alquilo, que tiene 1-15 átomos de carbono,
 R⁹, significa H ó grupo alquilo, que tiene 1-15 átomos de carbono, y
 R¹⁰, significa un grupo alquilo o un grupo alcoxi, que tiene 1-20 átomos de carbono.

65

Entre los epóxidos en concordancia con la fórmula proporcionada anteriormente, arriba, los que contienen espaciadores (así, de este modo, m y / o q no es 0), son los que se prefieren. Por supuesto, es también posible el

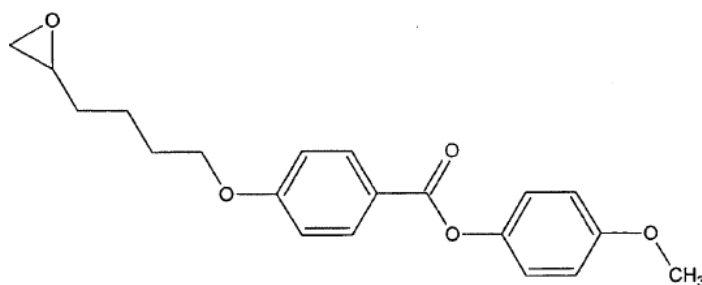
emplear mezclas de diferentes mono-epóxidos y compuestos que contienen (grupos) OH, en la mezcla de monómeros. Esto puede realizarse, para adaptar la dispersión de la capa de retardo (capa retardante) a la dispersión de la célula activa. Es posible el emplear una cantidad correspondiente a un porcentaje de hasta un 40% de los mono-epóxidos no mesogénicos, como por ejemplo, oxiranilmetano, en la mezcla de monómeros.

Es también posible, el utilizar mezclas de material cristalino, líquido, de alto peso molecular, con objeto de satisfacer los requerimientos de la Tc y de la viscosidad.

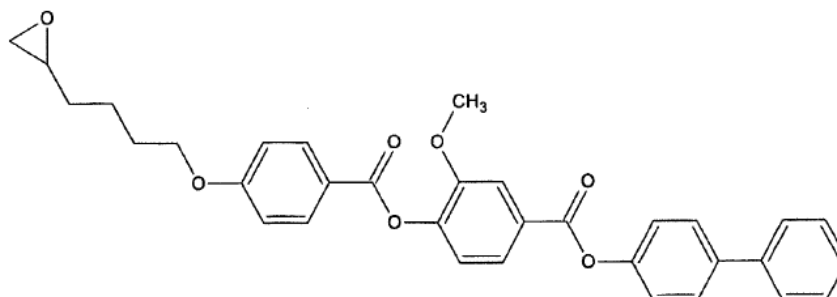
La presente invención, se ilustra, adicionalmente, mediante los ejemplos no limitativos que se facilitan abajo, a continuación.

Se utilizaron las siguientes porciones de LC, A y B:

(A) 4-metoxifenil-4'-(5,6-epoxihexiloxi)benzoato (peso molecular = 342)



(B) bisfenil-(3-metoxifenilbenzoato)-4-(5,6-epoxihexiloxi)benzoato (peso molecular = 538)



Ejemplo 1

Descripción general de la síntesis del pre-polímero

LCP's basados en epoxi (A):

A una solución de 2,88 g (20 moles) de monoacrilato de butanodiol en 26 g de m-xileno, se le añadieron 200 μ m de etearato dietílico de trifluoruro de boro, a una temperatura de 25°C. De una forma separada, se procedió a preparar la solución de epoxi, mediante la disolución de 41,04 g de epoxi (A)(120 mmol), en 38 g de m-xileno, a una temperatura de 55/60°C, en un embudo de adición, provisto de una doble pared. La temperatura de la solución de epoxi, se mantuvo a un nivel de 55/60°C, con objeto de evitar la cristalización del monómero. Después de proceder a agitar la solución de acrilato / boro, durante un transcurso de tiempo de 15 minutos, se procedió a añadir, lentamente, la solución caliente del monómero de epoxi, a la solución de acrilato, en un transcurso de tiempo de 2 – 3 horas, a cuyo efecto se mantuvo la temperatura de reacción, a un nivel de 25°. Después de haberse completado la adición del compuesto de epoxi, la solución, se agitó, durante un transcurso de tiempo de 2 horas, a una temperatura de 25°C. Finalmente, se procedió a retirar el catalizador de boro, mediante la adición de 1,2 g (un 2,5%, en peso) de óxido de calcio, agitación durante un transcurso de tiempo de 2 horas, a una temperatura de 25°C, y el filtrado de la solución de LCP, a través de un filtro de 0,2 μ m.

LCP' basados en epoxi (B):

La síntesis, es comparable a la del epoxi (A), pero se utilizó diclorometano (DCM), como disolvente, en lugar de m-xileno. El epoxi (B), es soluble en DCM (<1,5%, en peso), a la temperatura ambiente.

A una solución de 5,72 g (10 moles) de Bisomer PPM63E, en 22,9 g de DCM, se le añadieron 100 μ m de etearato dietílico de trifluoruro de boro, a una temperatura de 25°C. Después de proceder a agitar, durante un transcurso de tiempo de 15 minutos, se procedió a añadir, lentamente, una solución de 15,10 g (28,06 mmol) de epoxi (B), en 106 g de DCM, a la solución de acrilato, en un transcurso de tiempo de 2 – 3 horas, a una temperatura de reacción de

25°C. Después de la adición completa del compuesto de epoxi, la solución, se agitó, durante un transcurso de tiempo de 20 horas, a una temperatura de 25°C. Finalmente, se procedió a retirar el catalizador de boro, mediante la adición de 0,53 g (un 2,5%, en peso) de óxido de calcio, agitación, durante un transcurso de tiempo de 2 horas, a una temperatura de 25°C, y filtrado de la solución de LCP, a través de un filtro de 0,2 µm. El disolvente de DCM, se eliminó mediante evaporación y, el LCP, se disolvió en m-xileno (40-42%, en peso, de solución). La solución clara de LCP, se utilizó, sin ninguna purificación adicional, en la misma etapa de reacción, sin poliisocianato.

Ejemplos de pre-polímeros sintetizados

| LCP | Epoxi | Hidroxiacrilato | Peso molar | Valor de relación (mmol) | | %en peso de m-xileno |
|-----|-------|--|------------|--------------------------|-------|----------------------|
| | | | | Acrilato | Epoxi | |
| A1 | A | Acrilato de butanodiol ¹⁾ | 144 | 20 | 120 | 40,8 |
| A2 | A | Acrilato de butanodiol | 144 | 50 | 325 | 40,4 |
| A3 | A | Hidroxietil(met)acrilato ²⁾ | 130 | 60 | 450 | 41,6 |
| B1 | B | Tome M100 ³⁾ | 344 | 11 | 27,5 | 41,6 ⁵⁾ |
| B2 | B | Bisomer PPM63E ⁴⁾ | 572 | 10 | 28,06 | 39,7 |

ex BASF
²⁾HEMA (ex Degussa)
³⁾HEMA con 2 unidades de caprolactona (ex Dow)
⁴⁾propilenglicolmonometacrilato, que tiene 6 unidades de propilenglicol y grupos terminales etilenglicol (3x) (ex Cognis)
⁵⁾Solución en anisol

Ejemplo 2

Descripción general de la síntesis de LCP's de uretano – acrilato

A 30,00 g de una solución al 44%, en peso, de pre-polímero A2 en m-xileno, se le añadieron 108 g de HDI (hexametildiisocianato); Desmodur H), y 72 µl de una solución al 10%, en peso, de DBTL (dilaurato de dibutilestano) en m-xileno. La solución, se agitó, bajo la acción de aire seco, y se calentó, a una temperatura de 60°C, en un baño de aceite pre-calentado, durante un transcurso de tiempo de 20 horas. Después de haberse enfriado a la temperatura ambiente, los LCP, se utilizaron en el procesado de películas ópticas, sin ninguna purificación adicional.

Ejemplo 3

Procedimiento general para la fabricación de retardantes trenzados de los LCP's de uretano-(met)acrilato.

A una solución del 40-42%, en peso, de LCP en m-xileno, se le añadió un 0,2 – 0,3%, en peso, de dopante quirral S011 (ex Merck), 0,5%, en peso, de Lucirin® TPO (fotoiniciador, ex BASF), y un 0,1%, en peso, EFKA® 3299 (modificador de flujo EFKA). La solución, se filtró sobre un filtro de 0,2 /m y se recubrió mediante procedimiento rotatorio (de centrifugación), sobre un película de triacetato de celulosa, de 80 µm, provista de una capa de orientación a base de caucho. Las películas, se secaron y, subsiguientemente, se sometieron a un proceso de recocido, durante un transcurso de tiempo de 10 – 120 minutos, a una temperatura de 60 – 80°C, para formar una estructura trenzada (retorcida). Finalmente, las estructura trenzada, se fijó, mediante fotopolimerización, bajo nitrógeno (durante un transcurso de tiempo de 1,5 minutos, a una temperatura de 60 – 80°C); lámparas TL-K de 40W/10R, 10 mW/cm², λ = 365 nm). Después del curado mediante radiación UV, las muestras, se enfriaron, a una temperatura de 25°C (Mettler Toledo, tramo caliente: FP82HT, equipado con un procesador central FP90), y se procedió a medir el ángulo de trenzado (retorcido)(Φ°) y el valor de retardo (R) (R = d*Δn @ λ = 550 nm; d = espesor de la película, y Δn = birrefringencia de LCP), con un sistema óptico de evaluación (Otsuka RETS – 1100, ex Otsuka Electronics Corporation, Ltd., Japón). El valor de la temperatura de clarificación (T_{C-EMS}), se determinó mediante la fijación de los valores experimentales de birrefringencia (para λ = 550 nm)(25-90°C, tramo caliente de Mettler), en la ecuación de EMS (Maier Saupe, extendida).

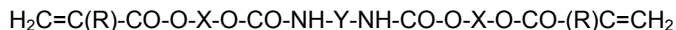
ES 2 379 565 T3

Ejemplos de LCP's de uretano-(met)acrilato y retardantes trenzados de éstos

| Prepo límero | Poli-isocianato | | Recocido | | Propiedades del retardante | | |
|--------------------------|------------------|--------------|-----------|----------------|----------------------------|-------------------|----------------------------|
| | Tipo | % en peso | T (°C) | t (minutos) | Φ (°) | R _{25°C} | T _{c-EMS} (°C) |
| A1 | Desmodur H | 3,68 | 78 | 15 | -196 | 924 | 98,0 |
| A2 | Desmodur H | 0,35 | 78 | 12 | -158 | 891 | 110,0 |
| | Desmodur H | 0,88 | 78 | 10 | -151 | 844 | 108,5 |
| A2 (continua ción) | Desmodur H | 1,74 | 78 | 15 | -158 | 840 | 106,2 |
| | Desmodur H | 2,61 | 78 | 15 | -162 | 885 | 103,2 |
| | Desmodur I | 1,62 | 78 | 20 | -163 | 856 | 101,8 |
| | Desmodur I | 3,40 | 75 | 30 | -210 | 897 | 90,9 |
| | Desmodur N3400 | 4,07 | 75 | 15 | -197 | 911 | 97,9 |
| A3 | Desmodur H | 2,14 | 78 | 30 | -189 | 953 | 111,7 |
| | Desmodur N3400 | 1,42 | 78 | 25 | -185 | 893 | 113,3 |
| | Desmodur N3400 | 1,78 | 80 | 10 | -188 | 945 | 112,8 |
| | Desmodur N3600 | 1,34 | 80 | 30 | -182 | 938 | 115,2 |
| | Desmodur N3600 | 2,09 | 78 | 12 | -183 | 909 | 110,0 |
| | Desmodur N3600 | 3,43 | 80 | 15 | -181 | 980 | 103,7 |
| | Desmodur Z4470BA | 1,83 | 80 | 12 | -142 | 885 | 108,4 |
| | Desmodur Z4470BA | 3,21 | 76 | 15 | -153 | 890 | 101,5 |
| B1 | Desmodur N3400 | 2,89 | 80 | 10 | -113 | 960 | 151,9 |
| B2 | Desmodur N3400 | 1,92 | 60 | 120 | -139 | 932 | 122,0 |

REIVINDICACIONES

1.- Polímero de uretano-(met)acrilato curable mediante radiación UV, que tiene la fórmula:



en donde:

R es, de una forma independiente, H ó CH₃;

X es, de una forma independiente, un grupo lineal que contiene por lo menos una cadena lateral de LC;

Y, es un grupo de enlace.

2.- El polímero de uretano-(met)acrilato curable mediante radiación UV de la reivindicación 1, en donde:

X es, de una forma independiente, un enlace poliglicólico, el cual tiene la fórmula



en donde, R¹, R², R³, R⁴, y R⁵ son, de una forma independiente, H, CH₃, o una porción LC, siendo, por lo menos una de las R¹ y R², una porción LC;

m y n son, de una forma independiente, un número entero de 1 a 10;

p, es un número entero de 2 a 4;

x y q son, de una forma independiente, un número entero de 0 a 5.

3.- El polímero de uretano-(met)acrilato curable mediante radiación UV, de la reivindicación 1 ó 2, en donde:

Y, es un grupo de enlace, de hidrocarburo, seleccionado de entre el alquileno, el alquenileno, el arileno, y el alquilenarileno, el cual puede encontrarse ramificado o no ramificado, y el cual contiene porciones cicloalquileno y / o cicloalquenileno.

4.- El polímero de uretano-(met)acrilato curable mediante radiación UV de la reivindicación 3, en donde,

R, es CH₃

R¹, R³ y R⁴, son H,

R², es una porción LC

N, es 3 – 8, e

Y, es -(CH₂)_m.

5.- Un procedimiento para la preparación del polímero de uretano-(met)acrilato curable mediante radiación UV, el cual comprende las siguientes etapas:

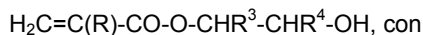
a) hacer reaccionar un éster (met)acrílico hidroxi-funcional, de la fórmula:



b) un isocianato de la fórmula O=C=N-Y-N=C=O; en donde, R, R¹-R⁴, e Y, tienen los significados proporcionados anteriormente, arriba.

6.- Un procedimiento para la preparación del polímero de uretano-(met)acrilato curable mediante radiación UV, según la reivindicación 5, en donde, el éster (met)acrílico hidroxi-funcional, se obtiene mediante la reacción de

a) un éster (met)acrílico hidroxi-funcional, de la fórmula:



b) una porción de LC epoxi-funcional, de la fórmula

C₂H₃O-LC, en donde, C₂H₃O, representa un grupo epoxi y, LC, un grupo cristalino, líquido.

7.- Una película óptica, que comprende el polímero de uretano-(met)acrilato, curable mediante radiación UV, de una cualquiera de las reivindicaciones 1 – 4.

8.- Un expositor de visualización, que comprende la película de la reivindicación 7.