

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 873**

51 Int. Cl.:  
**C08F 222/10** (2006.01)  
**B32B 27/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03754917 .7**  
96 Fecha de presentación: **26.09.2003**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1545876**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.06.2005**

54 Título: **Oligómeros de adición de Michael no reticulados líquidos preparados en presencia de un catalizador que tiene un resto epoxi y una sal cuaternaria**

30 Prioridad:  
**26.09.2002 US 255541**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**13.07.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**13.07.2012**

73 Titular/es:  
**ASHLAND LICENSING AND INTELLECTUAL  
PROPERTY LLC  
5200 BLAZER PARKWAY  
DUBLIN, OH 43017, US**

72 Inventor/es:  
**DAMMANN, Laurence G. y  
GOULD, Michael L.**

74 Agente/Representante:  
**Ungría López, Javier**

ES 2 384 873 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

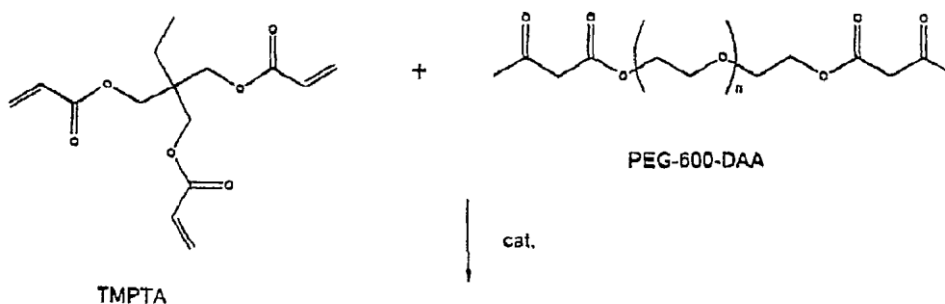
Oligómeros de adición de Michael no reticulados líquidos preparados en presencia de un catalizador que tiene una resto epoxi y una sal cuaternaria

## Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a grupos polimerizables que contienen oligómeros líquidos no reticulados, que pueden reticularse usando luz ultravioleta (UV) sin añadir fotoiniciadores caros. Los oligómeros de Adición de Michael líquidos no reticulados se preparan en presencia de catalizadores que tienen un resto epoxi y una sal cuaternaria. Los oligómeros de Adición de Michael líquidos no reticulados preparados usando el catalizador deseado tienen viscosidades inferiores y colores de resina inferiores, y durante el reticulado, color de película inferior al de los mismos
- 10 oligómeros de Adición de Michael líquidos no reticulados preparados en presencia de catalizadores de uso común usados para dichos propósitos.

## Antecedentes de la Invención

- 15 La Adición de Michael de compuestos donadores de beta-dicarbonilo para dar compuestos aceptores de multiacrilato, para preparar polímeros reticulados se ha descrito en la bibliografía. Por ejemplo, Mozner y Rheinberger indicaron la adición de Michael de acetoacetatos para dar triacrilatos y tetraacrilatos (Macromolecular Rapid Communications 16, 135-138,1995). Los productos formados fueron geles reticulados (curados). En una de las reacciones, Mozner añadió un mol de triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) que tiene 3 grupos funcionales a un mol de diacetoacetato de polietilenglicol (600 de peso molecular) (PEG-600-DAA) que tiene dos grupos funcionales. (Cada "grupo funcional de acetoacetato" reacciona dos veces: de este modo cada mol de diacetoacetato tiene cuatro equivalentes reactivos).



20

Relación Molar de TMPTA: PEG 600 DAA = 1:1

Relación de acrilato: grupos funcionales de acetoacetato = 3:2.

Relación de equivalentes reactivos = 3:4

- 25 Las Patentes de Estos Unidos N° 5.945.489 y 6.025.410 expedidas a Ashland Inc., describen composiciones oligoméricas líquidas no reticuladas preparadas por la reacción de Adición de Michael de compuestos donadores funcionales de acetoacetato con compuestos aceptores de acrilato multifuncionales, en presencia de catalizadores de base fuerte, tales como diazabicycloundeceno, diazabicyclononano y guanidinas. La Patente de Estados Unidos N° 5.565.525 describe composiciones de resina curables a través de la reacción de Adición de Michael. La reacción de reticulación se cataliza con un compuesto de amonio cuaternario u otra sal de onio, en presencia de un epóxido. El
- 30 producto de la reacción de Adición de Michael de acuerdo con la patente 5.565.525 es una composición curada reticulada y es similar a las composiciones descritas en "Macromolecular Rapid Communications", en que forman sólidos.

- 35 Por el contrario, de acuerdo con la invención, se ha descubierto que composiciones acrílicas, oligoméricas, líquidas pueden prepararse mediante la reacción de Adición de Michael, en presencia de un sistema catalizador que comprende una resto epóxido y una sal cuaternaria.

## Sumario de la invención

- 40 La presente invención es el descubrimiento de que ciertos oligómeros acrílicos líquidos no reticulados, preparados a través de la reacción de Adición de Michael, utilizando donadores de Michael, tales como ésteres de beta-ceto y aceptores de Michael, tales como acrilatos, en las proporciones especificadas y en presencia de un sistema catalizador que tiene una resto epoxi y una sal cuaternaria, da como resultado oligómeros acrílicos de Adición de Michael líquidos, no reticulados que tienen una viscosidad inferior y un color inferior comparados a los oligómeros de Adición de Michael preparados en presencia de catalizadores de base fuerte. Los oligómeros de la presente invención son fotopolimerizables en ausencia de fotoiniciadores, Las películas polimerizadas (curadas) son inferiores en color

que aquellas producidas a partir de resinas hechas con bases fuertes y se mejora en gran medida la estabilidad de color después de exposición a temperaturas elevadas y/o radiación UV (es decir, luz solar).

### Descripción de los dibujos

5 Figura 1. El área bajo las tres curvas representa proporciones de acrilato con respecto a acetoacetato que cuando reaccionan, forman materiales gelificados inservibles fuera del alcance de la invención. Las proporciones de acrilato con respecto a acetoacetato en, o sobre las curvas, forman los oligómeros líquidos de la presente invención.

### Descripción detallada de la invención

10 La presente invención se refiere a oligómeros de poliacrilato líquidos, no reticulados de Adición de Michael, preparados haciendo reaccionar donadores de Michael con aceptores de Michael. La reacción se realiza en presencia de un sistema catalizador adecuado para promover la reacción de un donador de beta-dicarbonilo con un compuesto que tiene funcionalidades de acrilato múltiples, a temperaturas inferiores, durante periodos de tiempo cortos sin que se necesite retirada o tratamiento del subproducto. El sistema catalizador utilizado en la presente invención comprende un resto epoxi y una sal cuaternaria.

15 Entre los aceptores de Michael comunes, utilizados para preparar los oligómeros de la presente invención están multiacrilatos, tales como diacrilatos, triacrilatos y tetraacrilatos.

En una primera realización de la invención, se hace referencia a una composición oligomérica líquida que comprende un producto de reacción de adición de Michael no reticulado de;

- a) un diacrilato, triacrilato y/o tetraacrilato aceptor de Michael, y
- b) un donador de Michael, que tiene proporciones equivalentes de

20 i) diacrilato: donador de Michael de

- ≥ 1:1 en la que la funcionalidad del donador = 2
- ≥ 4,5:1 en la que la funcionalidad del donador = 4
- ≥ 4,5:1 en la que la funcionalidad del donador = 6,
- ≥ 3,5:1 en la que la funcionalidad del donador = 8,

25 ii) triacrilato: donador de Michael de

- ≥ 2,25:1 en la que la funcionalidad del donador = 2
- ≥ 6,4:1 en la que la funcionalidad del donador = 4,
- ≥ 7,8:1 en la que la funcionalidad del donador = 6,
- ≥ 7,4:1 en la que la funcionalidad del donador = 8,

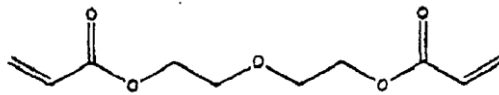
30 iii) tetraacrilato: donador de Michael de

- ≥ 6,6:1 en la que la funcionalidad del donador = 2
- ≥ 12,3:1 en la que la funcionalidad del donador = 4
- ≥ 13,2:1 en la que la funcionalidad del donador = 6
- ≥ 12,7:1 en la que la funcionalidad del donador = 8,

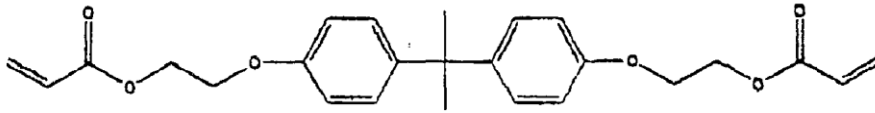
35 en el que el producto de reacción del di-, tri- y/o tetraacrilato aceptor y donador de Michael se forma en presencia de un sistema de catalizador que comprende un resto epoxi y una sal cuaternaria.

40 En una realización preferida, el diacrilato es etileno o diacrilato de propilenglicol, dietileno o diacrilato de dipropilenglicol, trietileno o diacrilato de tripropilenglicol, tetraetileno o diacrilato de tetrapropilenglicol, polietileno o diacrilato de polipropilenglicol, bisfenol A-diacrilato etoxilado, bisfenol A-diglicidil éter diacrilato, resorcinol diglicidil éter diacrilato, diacrilato de 1,3-propanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,5-pentanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de ciclohexano dimetanol, diacrilato de neopentil glicol etoxilado o propoxilado, diacrilato de ciclohexanodimetanol etoxilado o propoxilado, epoxi diacrilato acrilatado, diacrilato de arilo y uretano alifático y diacrilato de poliéster o mezclas de los mismos.

Son ejemplos de diacrilatos útiles:

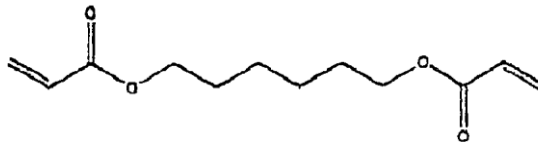


Diacrilato de Dietilenglicol, PM = 214, f = 2.

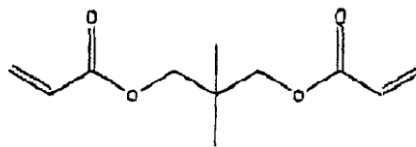


Bisfenol A-Diacrilato Etoxilado, PM = 424, f = 2

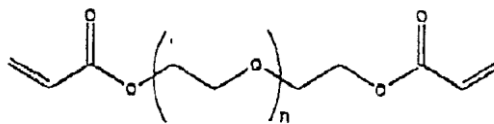
5



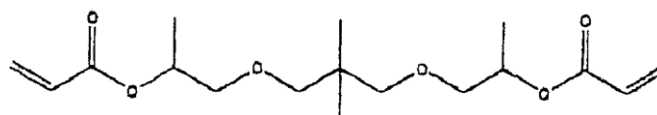
Diacrilato de 1,6-Hexanodiol, PM = 226, f = 2



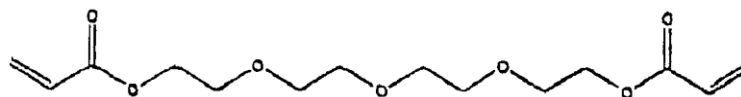
Diacrilato de Neopentilglicol, PM = 212, f = 2



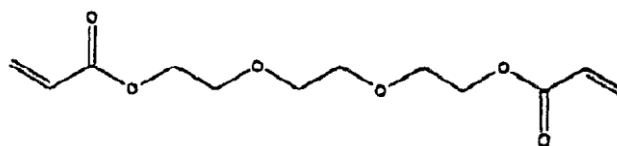
10 Diacrilato de Polietilenglicol, PM = 302, 508, f = 2



Diacrilato de Neopentilglicol propoxilado, PM = 328, f = 2

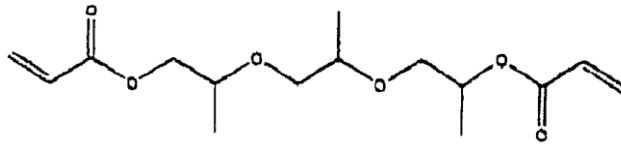


Diacrilato de Tetraetilenglicol, PM = 302, f = 2



15

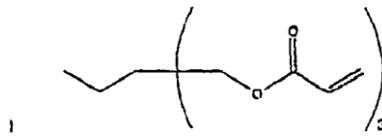
Diacrilato de Trietilenglicol, PM = 258, f = 2



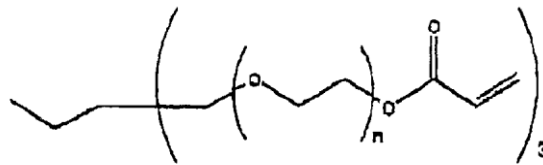
Diacrilato de Tripropilenglicol (TRPGDA), PM = 300, f = 2

En una realización preferida, el triacrilato es: triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de glicerol, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado o propoxilado, triacrilato de tris-(2-hidroxietil)isocianurato, triacrilato de glicerol etoxilado o propoxilado, triacrilato de pentaeritritol, triacrilatos de arilo y uretano alifático, triacrilatos de melamina, triacrilatos epoxi novolac o mezclas de los mismos.

Los triacrilatos útiles son:

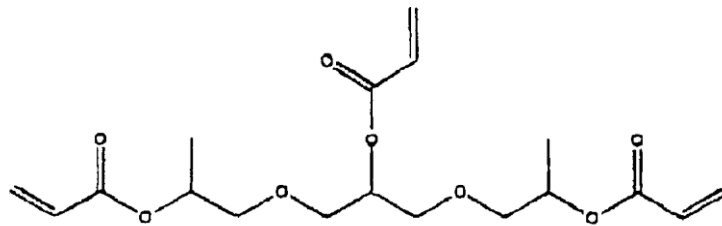


Triacrilato de Trimetilolpropano (TMPTA), PM=296, f = 3

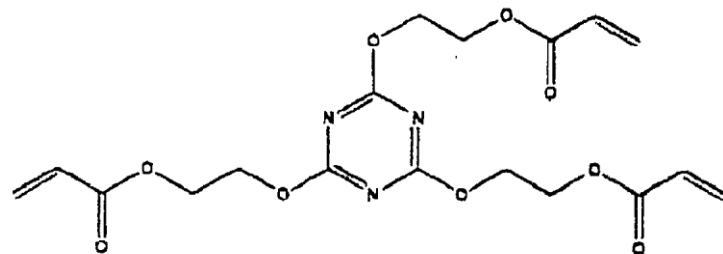


10

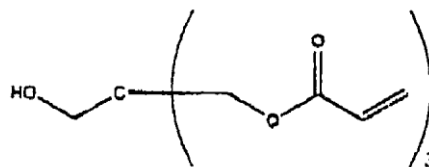
Triacrilato de Trimetilolpropano Etoxilado, PM = ≥ 428, f = 3



Triacrilato de Glicerilo Propoxilado, PM = 428, f = 3



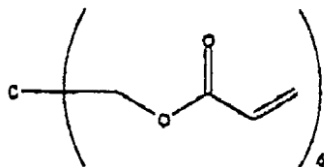
15 Triacrilato de Tris (2-hidroxietil)Isocianurato, PM = 423, f = 3



Triacrilato de Pentaeritritol, PM = 298, f = 3

En una realización preferida, el tetraacrilato es tetraacrilato de pentaeritriol, tetraacrilato de pentaeritriol etoxilado o propoxilado, tetraacrilato de dipentaeritriol, tetraacrilato de dipentaeritriol etoxilado o propoxilado, tetraacrilatos de arilo y uretano alifático, tetraacrilatos de melamina, epoxi tetraacrilatos novolac o mezclas de los mismos.

Un tetraacrilato útil es



5

Tetraacrilato de Pentaeritritol (PETA), PM = 352, f = 4

Son aceptores de acrilato útiles adicionales, epoxis acrilatados, tales como diacrilatos de epoxi acrilatados, uretanos acrilatados, tales como arilo y acrilatos de uretano alifático, y poliésteres acrilatados, tales como acrilatos de poliéster.

10

En una realización, la composición de la invención comprende además un monoacrilato. En una realización preferida, el monoacrilato es un éster acrilato C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> simple, acrilato de isobornilo (IBOA), acrilato de tetrahidrofurfurilo (THFFA), acrilato de 2-(2-etoxi etoxi)etilo (EOEOEA), acrilato de fenoxietilo (PEA), acrilato de hidroxialquilo, acrilato de monoalquil polialquilenglicol, siloxano, acrilato de silano o silicona, acrilato de perfluoroalquilo y/o acrilato de caprolactona.

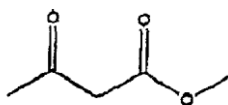
15

También, pueden incluirse acrilatos monofuncionales (por ejemplo, éster de acrilato C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> simple, acrilato de isobornilo, acrilato de etilhexilo, acrilato de laurilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de caprolactona, etc.) para modificar las propiedades de la resina, tales como la adhesión a sustratos específicos, dureza, flexibilidad, brillo de película, resistencia a disolvente, resistencia a impacto, tensión superficial y otros.

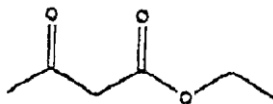
20

En una realización preferida, los donadores de Michael que tienen 2 grupos funcionales reactivos por molécula son acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetato de t-butilo, acetoacetato de alilo, acetoacetato de 2-etilhexilo, acetoacetato de laurilo, acetoacetanilida, metacrilato de 2-acetoacetoxietilo (AAEM), 2,4-pentanodiona o mezclas de los mismos.

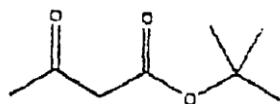
Son ejemplos de donadores de Michael utilizados para hacer los oligómeros de la presente invención, acetoacetatos que tienen una funcionalidad de dos:



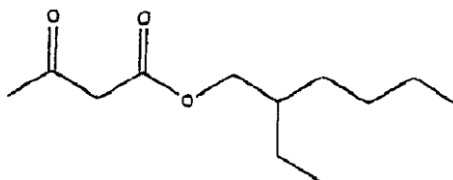
25 Acetoacetato de Metilo, f = 2



Acetoacetato de Etilo, f = 2

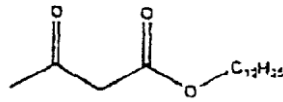


Acetoacetato de t-Butilo, f = 2

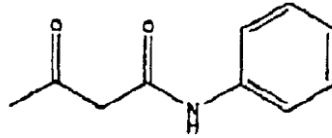


30

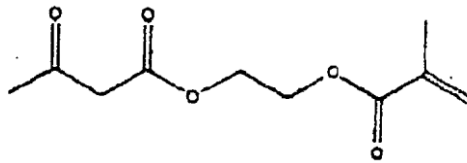
Acetoacetato de 2-Etilhexilo, f = 2



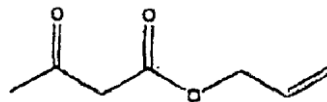
Acetoacetato de Laurilo, f-2



5 Acetoacetanilida, f = 2



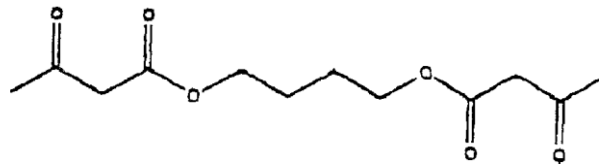
Metacrilato de 2-Acetoacetoxietilo (AAEM), f = 2



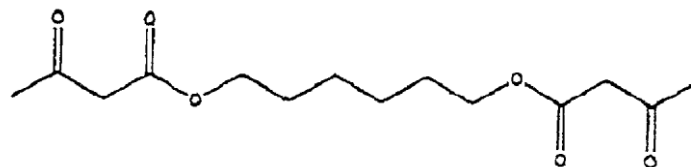
Acetoacetato de Alilo, f = 2

- 10 En una realización preferida, los donadores de Michael que tiene 4 grupos funcionales por molécula son diacetoacetato de 1,4-butanodiol, diacetoacetato de 1,6-hexanodiol, diacetoacetato de neopentilglicol, diacetoacetato de ciclohexano, bisfenol A-diacetoacetato etoxilado o mezclas de los mismos.

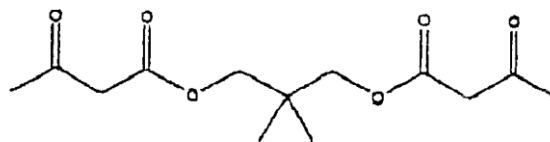
Acetoacetatos que tienen una funcionalidad de cuatro:



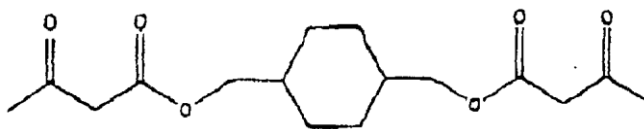
15 Diacetoacetato de Butanodiol, f = 4



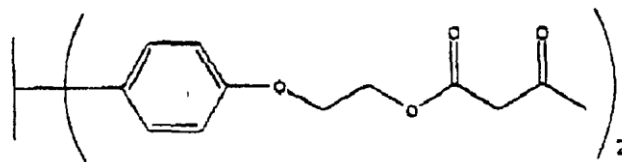
Diacetoacetato de 1,6-Hexanodiol, f = 4



Diacetoacetato de Neopentilglicol, f = 4



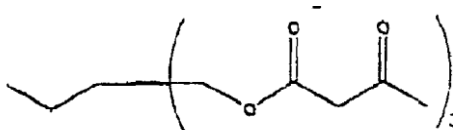
Diacetoacetato de Ciclohexanodimetanol,  $f = 4$



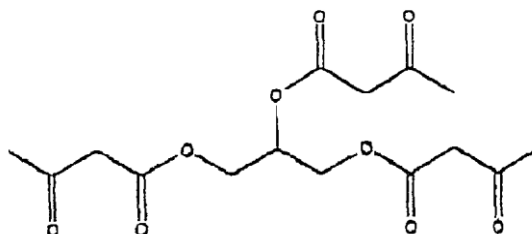
Bisfenol A-diacetoacetato etoxilado,  $f = 4$

- 5 En una realización preferida, los donadores de Michael que tienen 6 grupos funcionales por molécula son propanotriacetoacetato de trimetilol, triacetoacetato de glicerol, triacetoacetato de policaprolactona, triacetoacetato de trimetilolpropano etoxilado o propoxilado, triacetoacetato de glicerol etoxilado o propoxilado o mezclas de los mismos.

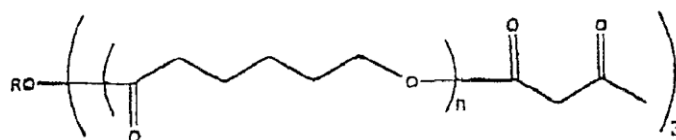
Acetoacetatos que tienen una funcionalidad de seis:



- 10 Triacetatoacetato de trimetilolpropano,  $f = 6$



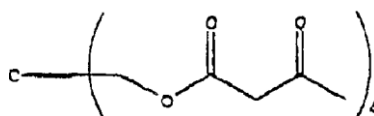
Triacetatoacetato de glicerina,  $f = 6$



Triacetatoacetato de policaprolactona,  $f = 6$

- 15 En una realización preferida, el donador de Michael que tiene 8 grupos funcionales por molécula es tetraacetatoacetato de pentaeritriol, tetraacetatoacetato pentaeritriol etoxilado o propoxilado o mezclas de los mismos.

Un acetoacetato que tiene una funcionalidad de ocho es:



Tetraacetatoacetato de Pentaeritritol,  $f = 8$

- 20 En otra realización preferida, dicho donador de Michael es un acetoacetato, un éster malónico, pentanodiona, acetoacetanilida, o-acetoacetanisidida, o-acetoacetatoluidida, acetoacetamida, N,N-dimetilacetoacetamida, cianoacetato de etilo, cianoacetato de metilo, cianoacetato de butilo o mezclas de los mismos.



Otros donadores de Michael útiles incluyen ésteres de ácido malónico, 2,4-pentandiona, cianoacetato de metilo, cianoacetato de etilo, cianoacetato de butilo, cianoacetato de octilo y cianoacetamida.

La reacción de Adición de Michael se realiza típicamente con un exceso equivalente del aceptor de Michael con respecto al donador de Michael. Se definen proporciones utilizables que producen productos oligoméricos líquidos en la Figura 1. Es crítico que se use una proporción de equivalente apropiada del aceptor con respecto al donador para asegurar que se obtenga un producto oligomérico líquido. Los ejemplos de estas proporciones para aceptores de acrilato y donadores de Michael incluyen los siguientes.

En los que las proporciones funcionales equivalentes reactivas son:

a) diacrilato: donador de Michael de

- 10  $\geq 1:1$  en la que la funcionalidad del donador = 2  
 $\geq 4:5:1$  en la que la funcionalidad del donador = 4  
 $\geq 4:5:1$  en la que la funcionalidad del donador = 6,  
 $\geq 3:5:1$  en la que la funcionalidad del donador = 8,

b) triacrilato: donador de Michael de

- 15  $\geq 2:25:1$  en la que la funcionalidad del donador = 2  
 $\geq 6:4:1$  en la que funcionalidad del donador = 4,  
 $\geq 7:8:1$  en la que la funcionalidad del donador = 6,  
 $\geq 7:4:1$  en la que la funcionalidad del donador = 8,

c) tetraacrilato: Donador de Michael de

- 20  $\geq 6:6:1$  en la que la funcionalidad del donador = 2  
 $\geq 12:3:1$  en la que la funcionalidad del donador = 4  
 $\geq 13:2:1$  en la que la funcionalidad del donador = 6  
 $\geq 12:7:1$  en la que la funcionalidad del donador = 8.

El sistema catalizador utilizado en la presente invención comprende una resto epoxi y una sal cuaternaria.

25 En una realización preferida, el resto epoxi es un aril o glicidil éter alifático, aril o glicidil éster alifático, óxidos de alquileo comunes, epoxi cicloalifático, arilo o sulfuro de glicidilo alifático, o amina y arilo o tiirano alifático.

Los ejemplos de composiciones que contienen un resto epoxi, útiles en la invención incluyen metacrilato de glicidilo, trimetilolpropano triglicidiléter, bisfenol A-diglicidiléter

En una realización preferida, la sal es un haluro, acetato o fluoroborato de amonio, fosfonio o sulfonio.

30 Las sales cuaternarias incluyen haluros de tetraalquilamonio, tales como bromuro de tetrabutilamonio, haluros de arilalquilamonio, tales como cloruro de bencitrietilamonio y similares. Las sales cuaternarias también incluyen haluros de fosfonio, tales como bromuros de tetraalquilfosfonio y acetatos de fosfonio, tales como complejo acetato de etiltrifenilfosfonio-ácido acético, tales como catalizadores "A-1" de Morton International. Las sales cuaternarias también incluyen fluoroborato de amonio, fosfonio o sulfonio.

35 En otra realización preferida, el sistema de catalizador comprende metacrilato de glicidilo y bromuro de tetrabutilamonio.

40 Son intervalos preferidos para el epoxi y la sal cuaternaria, 0,10-10% y 0,10-5% en peso, respectivamente, en base al acrilato total y carga de donador de Michael. Serían intervalos más preferidos 0,10-5% y 0,10-2% en peso, respectivamente. El diseño de la resina es específico de la aplicación y es posible una amplia gama de epoxi y resto de sal cuaternaria en base a esto, porque los constituyentes del catalizador pueden influir directamente en las propiedades de las películas curadas.

45 Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que cuando el epoxi y la sal cuaternaria se añaden como componentes separados, el epoxi y la sal cuaternaria reaccionan para formar el catalizador *in situ*. En otra realización, el resto epoxi y la sal cuaternaria pueden estar presentes en una molécula. Un ejemplo sería el producto de reacción de trietilamina y epiclorhidrina. En otra realización, el catalizador puede obtenerse a partir de una sal cuaternaria con

epoxi y una funcionalidad del ligando polimerizable. Un ejemplo es cloruro de acrilato glicidil dimetilamonio. El ligando polimerizable permite la unión de esa composición con la matriz del producto curado por co-polimerización con otros grupos funcionales acrílicos.

5 En una realización, la reacción entre un donador de Michael y un acrilato sucede en presencia de monómeros no reactivos.

En una realización preferida, dicho monómero es estireno, t-butil estireno, alfa metil estireno, vinil tolueno, acetato de vinilo, acetato de alilo, metacrilato de alilo, ftalato de dialilo, ésteres de metacrilato C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, dimetacrilatos, trimetacrilatos o mezclas de los mismos.

10 La selectividad elevada de la reacción de Michael permite el uso de monómeros, tales como estireno y metacrilato de metilo, como disolventes inertes para dar sistemas de baja viscosidad que se incorporan fácilmente en una diversidad de resinas.

15 Los productos de Adición de Michael líquidos de la presente invención son curables por luz ultravioleta sin necesidad de un fotoiniciador y son útiles como recubrimientos, adhesivos, sellantes y encapsulantes para una diversidad de sustratos y aplicaciones. Los fotoiniciadores, tales como benzofenona y/o 2,2-dimetoxi-2-fenil acetofenona pueden agregarse a estas resinas para mejorar adicionalmente la curación. Los oligómeros de la presente invención pueden también curarse por medios químicos o térmicos y radiación por haz de electrón.

20 En una realización más, la presente invención también se refiere a un método de fabricación de una composición oligomérica líquida, que comprende las etapas de hacer reaccionar un donador de Michael que tiene dos, cuatro, seis u ocho grupos funcionales reactivos por molécula con un aceptor de Michael seleccionado entre el grupo que consiste en diacrilato, triacrilato y tetra-acrilato, en presencia de un sistema de catalizador que comprende un resto epoxi y una sal cuaternaria, en el que las proporciones funcionales equivalentes reactivas son:

i) diacrilato: donador de Michael de

≥ 1:1 en el que la funcionalidad del donador = 2

≥ 4,5:1 en el que la funcionalidad del donador = 4

25 ≥ 4,5:1 en el que la funcionalidad del donador = 6,

≥ 3,5:1 en el que la funcionalidad del donador = 8,

ii) triacrilato: donador de Michael de

≥ 2,25:1 en el que la funcionalidad del donador = 2

≥ 6,4:1 en el que la funcionalidad del donador = 4,

30 ≥ 7,8:1 en el que la funcionalidad del donador = 6,

iii) tetraacrilato: donador de Michael de

≥ 6,6:1 en el que la funcionalidad del donador = 2

≥ 12,3:1 en el que la funcionalidad del donador = 4

≥ 13,2:1 en el que la funcionalidad del donador = 6

35 ≥ 12,7:1 en el que la funcionalidad del donador = 8.

En una realización preferida, la sal cuaternaria es un haluro de amonio, fosfonio o sulfonio.

En una realización preferida, el resto epoxi es un arilo o glicidil éter alifático, arilo o glicidil éster alifático, óxido de alquileo, epoxi cicloalifático, arilo o sulfuro de glicidilo alifático o amina, y arilo o tiirano alifático.

40 En una realización más, la presente invención también se refiere a una resina reticulada, que comprende el producto de reacción de la composición oligomérica líquida de acuerdo con la primera realización.

En una realización preferida, la sal cuaternaria es un haluro, acetato o fluoroborato de amonio, fosfonio o sulfonio.

En una realización aún más preferida, la invención también se refiere a un artículo recubierto, que comprende: un sustrato y la resina reticulada de la invención.

45 La siguiente serie de experimentos proporciona ejemplos de proporciones de acrilato multifuncional con respecto a donador de Michael de β-dicarbonilo, que separa los productos oligoméricos líquidos de la presente invención del gel o

productos sólidos de la técnica anterior. En los siguientes Ejemplos, todas las partes son en peso a, menos que se indique otra cosa.

Ejemplo 1

5 Se combinaron triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), 74,0 g, acetoacetato de etilo (EAA), 14,8 g, monómero de epoxi de metacrilato de glicidilo (GMA), 1,8 g, y bromuro de tetrabutilamonio, 0,45 g, en un reactor con agitación moderada de un agitador mecánico. Los contenidos de reactor se calentaron a aproximadamente 1 °C/min a la temperatura de producción prescrita de 80 °C y se mantuvieron durante un periodo de tres horas. Después de tres horas, la resina se descargó del reactor y se permitió enfriar. Veinticuatro horas después de la descarga, la viscosidad de la resina se midió a 25 °C con un viscosímetro Brookfield Cap 2000 y se determinó que era 10,390 cps. La conversión de ambos protones de metileno reactivos en el acetoacetato de etilo se determinó que era 95,2% mediante RMN de <sup>13</sup>C. El color se midió con un Comparador de Color Gardner Delta 212.

Viscosidad (cps, 25 °C)	10.390
Conversión de Acetoacetato, %	95,2
Color de Gardner	3

15 El producto de resina viscoso se aplicó a un espesor de 2 mils (51 μm) en un panel de aluminio y se curó "sin adherencia" mediante exposición a una bombilla Fusion "H" a una dosis de 500 mJ/cm<sup>2</sup>. El recubrimiento de curado fue suave, brillante, muy duro (dureza de lápiz 8H) y resistente a disolvente (>200 frotados dobles con MEK).

Ejemplo 2

A modo de comparación, se evalúa una síntesis de oligómero "tradicional" en el ejemplo 2.

20 Se combinaron el triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), 1000,0 g, y 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 10,9 g, en un reactor con agitación vigorosa de un agitador mecánico. Se añadió gota a gota acetoacetato de etilo (EAA), 199,8 g, al catalizador de acrilato/amina en agitación, durante aproximadamente 20 minutos, empezando a temperatura ambiente. La reacción altamente exotérmica dio como resultado un pico de temperatura de 84 °C durante la adición de EAA sin calentamiento externo adicional. En la conclusión de la adición de EAA, la temperatura del reactor se ajustó a 85 °C y se mantuvo durante un periodo de dos horas. Después de dos horas, la resina se descargó del reactor y se dejó enfriar. Veinticuatro horas después de la descarga, la viscosidad de resina se midió a 25 °C con un viscosímetro Brookfield Cap 2000. El grado de conversión de los protones de metileno reactivos en acetoacetato de etilo se determinó por RMN de <sup>13</sup>C.

Viscosidad (cps, 25 °C)	48.000
Conversión de Acetoacetato, %	86,4
Color de Gardner	6

30 Como en el ejemplo 1, el producto de resina viscosa se aplicó a un espesor de 2 mils (51 μm) a un panel de aluminio y se curó "sin adherencia" por la exposición a una bombilla Fusion "H", en una dosis de 500 mJ/cm<sup>2</sup>. El recubrimiento curado fue suave, brillante, muy duro (dureza de lápiz 8H) y resistente al disolvente (>200 frotados dobles con MEK).

Ejemplo 3 [sin epoxi]

35 Se combinaron triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), 74,0 g de acetoacetato de etilo (EAA), 14,8 g, y bromuro de tetrabutilamonio, 0,45 g, en un reactor abierto con agitación moderada de un agitador mecánico. Los contenidos del reactor se calentaron a aproximadamente 1 °C/min a la temperatura de producción prescrita de 80 °C y se mantuvo durante un periodo de tres horas. Después de tres horas, los contenidos del reactor se descargaron del reactor y se dejaron enfriar. Veinticuatro horas después de la descarga, la conversión de ambos protones de metileno reactivos en acetoacetato de etilo se determinó que era 0% por RMN de <sup>13</sup>C.

40

Viscosidad (cps, 25°C)	70
Conversión de Acetato %	0
Color de Gardner	N/A

No se hizo ningún intento para curar la mezcla monómerica no reactiva resultante.

#### Ejemplo 4 [no cuaternario]

- 5 Se combinaron triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), 74,09 g de acetoacetato de etilo (EAA), 14,8 g, y metacrilato de glicidilo, 1,8 g, en un reactor abierto con agitación moderada de un agitador mecánico. Los contenidos del reactor se calentaron a aproximadamente 1 °C/min a la temperatura de producción prescrita de 80 °C y se mantuvieron durante un periodo de tres horas. Después de tres horas, los contenidos del reactor se descargaron del reactor y se dejaron enfriar. Veinticuatro horas después de la descarga, la conversión de ambos protones de metileno reactivo en acetoacetato de etilo se determinó que era 0% por RMN de <sup>13</sup>C.

10

Viscosidad (cps, 25°C)	57
Conversión de Acetato %	0
Color Gardner	N/A

No se hizo ningún intento para curar la mezcla monómerica no reactiva resultante.

#### Ejemplo 5

- 15 Se combinaron triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), 74,0 g de 2,4-pentandieno, 11,8 g, de metacrilato de glicidilo, 1,8 g, y bromuro de tetrabutilamonio, 0,44 g, en un reactor abierto con agitación moderada de un agitador mecánico. Los contenidos de reactor se calentaron a aproximadamente 1 °C/min a la temperatura de producción prescrita de 80 °C y se mantuvieron durante un periodo de tres horas. Después de tres horas, los contenidos del reactor se descargaron del reactor y se dejaron enfriar. Veinticuatro horas después de la descarga, la conversión de ambos protones de metileno reactivo en 2,4-pentandiona se determinó que era 93,6% por RMN de <sup>13</sup>C.

20

Viscosidad (cps, 25°C)	52.400
Conversión 2,4-Pentandiona %	93,6
Color Gardner	5

Como en los ejemplos 1 y 2, el producto de resina móvil se aplicó a espesor de 2 mils (51 μm) a un panel de aluminio y se curó "sin adherencia" por exposición a una bombilla Fusión "H" en una dosis de 500 mJ/cm<sup>2</sup>. El recubrimiento curado fue suave, brillante, duro y resistente a solvente (>200 frotados dobles con MEK).

#### 25 Ejemplo 6

- 30 Se combinaron triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), 296,0 g, acetoacetanilida, 80,5 g, metacrilato de glicidilo, 7,7 g, bromuro de tetrabutilamonio, 1,9 g, en un reactor abierto con agitación moderada de un agitador mecánico. Los contenidos del reactor se calentaron a aproximadamente 1 °C/min a la temperatura de producción prescrita de 80 °C y se mantuvieron durante un periodo de tres horas. Después de tres horas, los contenidos del reactor se descargaron del reactor y se dejaron enfriar. Veinticuatro horas después de la descarga, la conversión de ambos protones de metileno reactivo en acetoacetanilidina se determinó que era 100% por RMN de <sup>13</sup>C.

Viscosidad (cps, 25 °C)	24,420
Conversión de Acetoacetanilida %	100
Color Gardner	4

- Los datos en la Tabla 1 obtuvieron del siguiente paradigma de reacción: Se combinaron triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), 74,0 g, acetoacetato de etilo (EAA), 14,8 g, compuestos de epoxi y cuaternarios "sal", como se indica en la Tabla 1 en un reactor con una agitación moderada de un agitador mecánico. Los contenidos del reactor se calentaron a aproximadamente 1 °C/min a la temperatura de producción prescrita que se muestra en la Tabla 1 y se mantuvieron durante el tiempo indicado. Después del tiempo de reacción prescrito, los contenidos del reactor se descargaron del reactor y se dejaron enfriar. Veinticuatro horas después de la descarga, se midió la viscosidad del producto a 25 °C y 50 °C con un viscosímetro Brookfield Cap 2000. La conversión del acetoacetato de etilo se midió por RMN <sup>13</sup>C. Se midió el color mediante un Comparador de Color Gardner Delta 212.
- 5
- 10 Materia prima significativa: (Las materias primas se suministraron por Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI, excepto cuando se indicaron)
- GMA - metacrilato de glicidilo, peso equivalente 142, suministrado por The Dow Chemical Company
- D.E.R.\* 332 - bisfenol A-diglicidiléter, peso equivalente 174: suministrado por The Dow Chemical Company.
- TMPTGE: triglicidiléter de trimetilolpropano, peso equivalente 144: suministrado por Dyna Chem, Inc.
- 15 UVR 6128: Adipato de Bis(3,4-epoxiciclohexilo), peso equivalente 183; suministrado por Union Carbide Corporation
- TBAB - bromuro de tetrabutilamonio
- TBPB - bromuro de tetrabutilfosfonio
- BTEAC - cloruro de benciltrietilamonio
- 20 TMSI - yoduro de trimetilsulfonio
- TBAHS - sulfato ácido de tetrabutilamonio
- TBATFB - tetrafluoroborato de tetrabutilamonio
- ETPPA - complejo de ácido acético del acetato de etiltrifenilfosfonio = "A-1", suministrado por Morton International
- GTMAC - cloruro de glicidiltrimetilamonio
- 25 AETMAC - cloruro de acrilouetiltrimetilamonio

Tabla 1: Conversión de Acetoacetato de Etilo, Viscosidad de Resina y Color como Función de Epoxi y Porciones Cuaternarias, Temperatura de Producción y Tiempo de Producción.

	Resto epoxi y % en peso de la Carga de Reactor Total	Resto Cuat. y % en peso de la Carga de Reactor Total	Temperatura de producción °C	Tiempo de producción (h)	% de Conversión Completa de acetoacetato (RMN de <sup>13</sup> C)	Viscosidad Dinámica (cps, 50 °C)	Color de Resina (Escala Gardner)
80	GMA, 5%	TBAB, 0,5%	80	2,5	100		4
88	GMA, 2%	TBPB, 0,6%	70	4,0	73		1
88	GMA, 2%	TBPB, 0,5%	70	6,0	90		1
93	GMA, 2%	TBAB, 0,5%	70	4,0	77		1
97	GMA, 2%	TBAB, 0,5%	80	4,0	100		1
104	GMA, 2%	TBAB, 0,5%	80	3,0	100	3305	1
108	GMA, 2%	TBPB, 0 5%	80	3,0	94	1740	1

ES 2 384 873 T3

	Resto epoxi y % en peso de la Carga de Reactor Total	Resto Cuat. y % en peso de la Carga de Reactor Total	Temperatura de producción °C	Tiempo de producción (h)	% de Conversión Completa de acetoacetato (RMN de <sup>13</sup> C)	Viscosidad Dinámica (cps, 50 °C)	Color de Resina (Escala Gardner)
111	GMA, 2%	TMSI, 0,5%	80	3,0	0		
110	GMA, 2%	(ninguno)	80	3,0	0		
115	GMA, 2%	TBAHS, 0,5%	80	3,0	0		
116	GMA, 2%	TBATFB, 0,5%	80	3,0	0		
117	GMA, 2%	ETPPA, 0,5%	80	3,0	100	10.140	4
118	GMA, 2%	BTEAC, 0,5%	80	3,0	100	2360	3
138	GMA, 2%	AETMAC, 0,5%	80	3,0	88,5	2148	
80	GMA, 1%	TBAB, 0,5%	80	24	100		4
82	GMA, 1%	TBAB, 0,5%	70	3,5	76		3
85	GMA, 1%	TBAB, 0,5%	70	6,0	90		1
114	(ninguno)	TBAB, 0,5%	80	3,0	0		
148		GTMAC, 2,5%	80	3,0	74		
84	D.E.R.* 332,1%	TBAB, 0,5%	75	4,0	78		4
87	TMPTGE, 1%	TBAB, 0,5%	70	5,0	99		3
134	VR* 6128	TBAB, 0,5%	80	3,0	43		

\* Marca registrada de Dow Chemical Company

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición oligomérica líquida, que comprende un producto de reacción de adición de Michael de:
  - a) un aceptor de Michael de diacrilato, triacrilato y/o tetraacrilato, y
  - b) un donador de Michael, que tiene proporciones equivalentes de
    - 5 i) diacrilato: donador de Michael de
      - ≥ 1:1 en el que la funcionalidad del donador = 2
      - ≥ 4.5:1 en el que la funcionalidad del donador = 4
      - ≥ 4.5:1 en el que la funcionalidad del donador = 6,
      - ≥ 3.5:1 en el que la funcionalidad del donador = 8,
    - 10 ii) triacrilato: donador de Michael de
      - ≥ 2.25:1 en el que la funcionalidad del donador = 2
      - ≥ 6.4:1 en el que la funcionalidad del donador = 4
      - ≥ 7.8:1 en el que la funcionalidad del donador = 6
      - ≥ 7.4:1 en el que la funcionalidad del donador = 8,
    - 15 iii) tetraacrilato: Donador de Michael de
      - ≥ 6.6:1 en el que la funcionalidad del donador = 2
      - ≥ 12 .3 1 en el que la funcionalidad del donador = 4
      - ≥ 13.2:1 en el que la funcionalidad del donador = 6
      - ≥ 12.7:1 en el que la funcionalidad del donador = 8.

20 en el que el producto de reacción del aceptor de di-, tri- y/o tetraacrilato y el donador de Michael se forma en presencia de un sistema catalizador que comprende un resto epoxi y una sal cuaternaria.
2. La composición de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que la sal cuaternaria es un haluro, acetato o fluoroborato de amonio, fosfonio o sulfonio.
3. La composición de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que el resto epoxi es un arilo o glicidiléter alifático, arilo o glicidiléster alifático, óxidos de alquileo comunes, epoxi cicloalifático, arilo o glicidilsulfuro alifático o amina, y arilo o tiirano alifático.
4. La composición de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que el diacrilato es diacrilato de etilen o propilenglicol, diacrilato de dietilen o dipropilenglicol, diacrilato de trietilen o tripropilenglicol, diacrilato de tetraetilen o tetrapropilenglicol, diacrilato de polietilen o polipropilenglicol, bisfenol A-diacrilato etoxilado, diacrilato de bisfenol A-diglicidiléter, diacrilato de diglicidiléter de resorcinol, diacrilato de 1,3-propandiol, diacrilato de 1,4-butandiol, diacrilato de 1,5-pentandiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de ciclohexanodimetanol, diacrilato de neopentilglicol etoxilado o propoxilado, diacrilato de ciclohexanodimetanol etoxilado o propoxilado, diacrilato de epoxi acrilatado, arilo y diacrilato de uretano alifático y diacrilato de poliéster o mezclas de los mismos.
- 35 5. La composición de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que el triacrilato es:
  - triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de glicerol, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado o propoxilado, triacrilato de tris(2-hidroxiethyl)isocianurato, triacrilato de glicerol etoxilado o propoxilado, triacrilato de pentaeritritol, arilo y triacrilatos de uretano alifático, triacrilatos de melamina, triacrilatos de epoxi novolac o mezclas de los mismos.
- 40 6. La composición de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que el tetraacrilato es tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado o propoxilado, tetraacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de dipentaeritritol etoxilado o propoxilado, arilo y tetraacrilatos de uretano alifático, tetraacrilatos de melamina, tetraacrilatos de epoxi novolac o mezclas de los mismos.
7. La composición de acuerdo con la Reivindicación 1, que comprende adicionalmente un monoacrilato.

8. Las composiciones de acuerdo con la Reivindicación 1, en las que el monoacrilato es un éster de acrilato de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> simple, acrilato de isobornilo (IBOA), acrilato de tetrahidrofurfurilo (THFFA), acrilato de 2-(2-etoxi etoxi)etilo (EOEOEA), acrilato de fenoxietilo (PEA), acrilato de hidroxialquilo, acrilato de monoalquil polialquilenglicol, siloxano, acrilato de silano o silicona, acrilato de perfluoroalquilo y/o acrilato de caprolactona.
- 5 9. La composición de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que los donadores de Michael que tienen 2 grupos funcionales reactivos por molécula son acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetato de t-butilo, acetoacetato de alilo, acetoacetato de 2-etilhexilo, acetoacetato de laurilo, acetoacetanilidina, metacrilato de 2-acetoacetoxietilo (AAEM), 2,4-pentandiona o mezclas de los mismos.
- 10 10. La composición de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que los donadores de Michael que tienen 4 grupos funcionales por molécula son diacetoacetato de 1,4-butandiol, diacetoacetato de 1,6-hexanodiol, diacetoacetato de neopentilglicol, diacetoacetato de ciclohexanodimetanol, bisfenol A-diacetoacetato etoxilado o mezclas de los mismos.
- 15 11. La composición de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que los donadores de Michael que tienen 6 grupos funcionales por molécula son triacetoacetato de trimetilolpropano, triacetoacetato de glicerol, triacetatoacetato de policaprolactona, triacetatoacetato de trimetilol etoxilado o propoxilado, triacetatoacetato de glicerol etoxilado o propoxilado o mezclas de los mismos.
- 20 12. La composición de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que el donador de Michael que tiene 8 grupos funcionales por molécula es tetraacetoacetato de pentaeritritol, tetraacetoacetato de pentaeritritol etoxilado o propoxilado mezclas de los mismos.
- 25 13. La composición de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que porque el sistema catalizador comprende metacrilato de glicidilo y bromuro de tetrabutilamonio.
14. La composición de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que dicha reacción entre un donador de Michael y un acrilato ocurre en presencia de monómeros no reactivos.
15. La composición de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que dicho monómero es estireno, t-butil estireno, alfa metilestireno, viniltolueno, acetato de vinilo, acetato de alilo, metacrilato de alilo, ftalato de dialilo, ésteres de metacrilato de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, dimetacrilatos, trimetacrilatos o mezclas de los mismos.
- 30 16. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho donador de Michael es un acetoacetato, un éster malónico, pentanodiona, acetoacetanilida, o-acetoacetanisidida, o-acetoacetatoluidida, acetoacetamida, N,N-dimetilacetacetamida, cianoacetato de etilo, cianoacetato de metilo, cianoacetato de butilo o mezclas de los mismos.
- 35 17. La composición de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que el resto epoxi y la sal cuaternaria están presentes en una molécula.
18. Un método de preparación de una composición oligomérica líquida, que comprende las etapas de hacer reaccionar un donador de Michael que tiene dos, cuatro, seis u ocho grupos funcionales reactivos por molécula con un aceptor de Michael, seleccionado del grupo que consiste de diacrilato, triacrilato y tetraacrilato, en presencia de un sistema catalizador que comprende una resto epoxi y una sal cuaternaria, en el que las proporciones funcionales equivalentes reactivas son:
- i) diacrilato: donador de Michael de
- ≥ 1:1 en el que la funcionalidad del donador = 2
- ≥ 4.5:1 en el que la funcionalidad del donador = 4
- 40 ≥ 4.5:1 en el que la funcionalidad del donador = 6,
- ≥ 3.5:1 en el que la funcionalidad del donador = 8,
- ii) triacrilato: donador de Michael de
- ≥ 2.25:1 en el que la funcionalidad del donador = 2
- ≥ 6.4:1 en el que la funcionalidad del donador = 4,
- 45 ≥ 7.8:1 en el que la funcionalidad del donador = 6,
- iii) tetraacrilato: Donador de Michael de
- ≥ 6.6:1 en el que la funcionalidad del donador = 2
- ≥ 12.3:1 en el que la funcionalidad del donador = 4



≥ 13.2:1 en el que la funcionalidad del donador = 6

≥ 12.7:1 en el que la funcionalidad del donador = 8.

19. El método de acuerdo con la Reivindicación 18, en el que la sal cuaternaria es un haluro de amonio, fosfonio o sulfonio.

5 20. El método de acuerdo con la Reivindicación 18, en el que el resto epoxi es un arilo o glicidiléter alifático, arilo o glicidiléster alifático, óxido de alquileno, epoxi cicloalifático, arilo o sulfuro de glicidilo alifático o amina, y arilo o tiirano alifático.

21. Una resina reticulada, que comprende el producto de reacción de la composición oligomérica líquida de acuerdo con la Reivindicación 1.

10 22. La resina reticulada de la Reivindicación 21, en la que la sal cuaternaria es un haluro, acetato o fluoroborato de amonio, fosfonio o sulfonio.

23. La resina reticulada de acuerdo con la Reivindicación 21, caracterizada porque la resto epoxi es un arilo o glicidiléter alifático, arilo o glicidiléster alifático, óxido de alquileno, epoxi cicloalifático, arilo o sulfuro de glicidilo alifático o amina, y arilo o tiirano alifático.

15 24. Un artículo recubierto, que comprende: un sustrato y la resina reticulada de la Reivindicación 21.

Proporciones Equivales Críticas para Mezclas de Poliacrilato/Acetoacetato

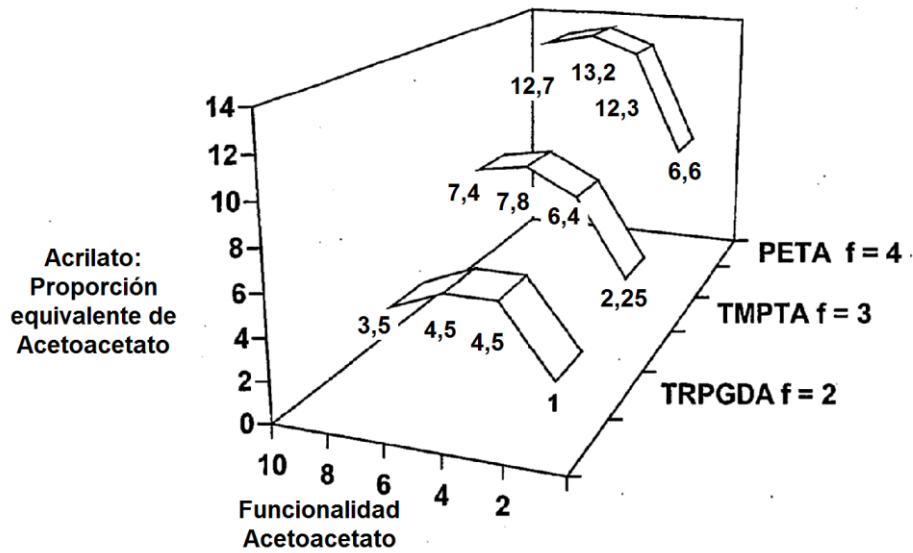


FIGURA 1