

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 206**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 18/10</b>	(2006.01)	<b>C08G 18/81</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/75</b>	(2006.01)	<b>C08F 290/06</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/48</b>	(2006.01)	<b>C08G 18/42</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/38</b>	(2006.01)	<b>C08G 18/62</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/32</b>	(2006.01)	<b>C08F 2/48</b>	(2006.01)
<b>C09D 175/16</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/67</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/44</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/80</b>	(2006.01)		
<b>C09J 175/16</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2008 PCT/US2008/008295**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.01.2009 WO09005835**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2008 E 08779985 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.09.2016 EP 2178937**

54 Título: **Uretanos acrilados, procesos para preparar los mismos y composiciones curables que incluyen los mismos**

30 Prioridad:

**03.07.2007 US 772843**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**03.03.2017**

73 Titular/es:

**HENKEL IP & HOLDING GMBH (100.0%)  
Henkelstrasse 67  
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**JACOBINE, ANTHONY, F.;**  
**NAKOS, STEVEN, T.;**  
**WOODS, JOHN, G.;**  
**GLASER, DAVID, M. y**  
**SCHALL, JOEL, D.**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 604 206 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**

Uretanos acrilados, procesos para preparar los mismos y composiciones curables que incluyen los mismos

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a uretanos acrilados que son el producto de reacción de un uretano acrilado con funcionalidad isocianato con un compuesto de alcohol que comprende al menos dos grupos hidroxilo; o el producto de reacción de un uretano con funcionalidad isocianato que es el producto de reacción de al menos un compuesto de alcohol seleccionado entre el grupo que consiste en alcoholes, tioéter alcoholes, fosfino alcoholes y mezclas de los mismos y al menos un poliisocianato; y al menos un material con funcionalidad hidroxilo que tiene al menos un grupo acrilato, siendo los uretanos acrilados útiles en composiciones para curado anaeróbico o por radiación.

15 Breve descripción de la tecnología relacionada

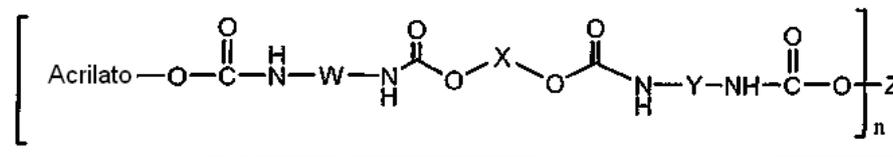
20 Los materiales curables por radiación proporcionan ventajas medioambientales deseables, eficacias de producción, y menores costes de equipo. Se han usado oligómeros de uretano insaturados terminalmente en aplicaciones de curado por radiación para proporcionar resistencia, resistencia al desgaste, adhesión, y flexibilidad mejorados. Por ejemplo, el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.578.693 desvela oligómeros de uretano insaturados terminalmente multifuncionales curables por radiación que comprenden el producto de reacción de: (a) un oligómero de poliuretano que contiene isocianato insaturado terminalmente, con (b) un alcohol polihídrico alcoxilado. Estos productos de oligómero de uretano protegidos se polimerizan a continuación rápidamente mediante los radicales libres o cationes generados por la exposición a radiación tal como luz ultravioleta.

25 Los aditivos de amina tales como dimetil-p-toluidina y dietil-o-toluidina se usan habitualmente para mejorar el curado superficial de resinas de uretano acrilado curables por UV. Sin embargo, estos aditivos de amina pueden presentar preocupaciones para la salud durante su procesamiento.

30 Es deseable proporcionar uretanos acrilados adecuados para el contacto con alimentos u otras aplicaciones potencialmente sensibilizantes que eviten los problemas de salud presentados por los aditivos de amina convencionales mientras que proporcionen un curado superficial mejorado y una mejora del tiempo de trabajo o la vida útil. Además, existe la necesidad de uretanos acrilados para aplicaciones de adhesivo estructural que tengan uno o más de los siguientes atributos: buena capacidad de fabricación, bajo color, alta resistencia a la fractura, buena resistencia, resistencia al aceite, buena adhesión, flexibilidad después de envejecimiento y buen curado superficial.

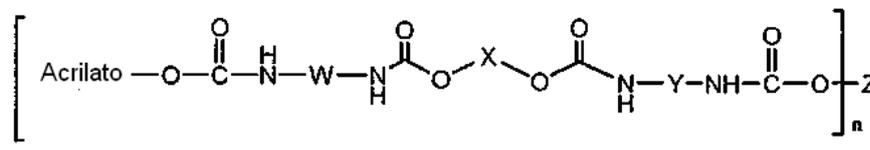
40 Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un uretano acrilado representado por la estructura:



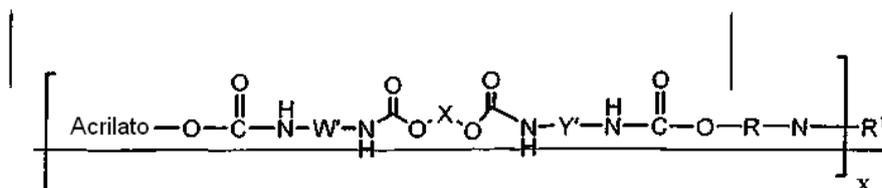
45 en la que n es 3; Acrilato es un grupo que contiene acrilato o un grupo que contiene metacrilato; W e Y son cada uno los restos de poliisocianatos seleccionados independientemente; X es el resto de un compuesto de alcohol que comprende al menos dos grupos hidroxilo; y Z es el resto de un compuesto de alcohol que comprende al menos tres grupos hidroxilo que se selecciona entre el grupo que consiste en amino alcoholes, tioéter alcoholes, fosfino alcoholes y mezclas de los mismos.

50 La presente invención también se refiere a una composición que comprende el uretano acrilado representado por la estructura:



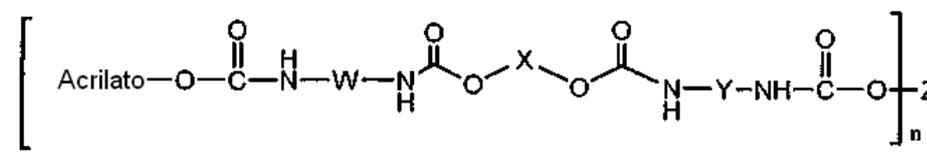
55

en la que n es 3; Acrilato es un grupo que contiene acrilato o un grupo que contiene metacrilato; W e Y son cada uno los restos de poliisocianatos seleccionados independientemente; X es el resto de un compuesto de alcohol que comprende al menos dos grupos hidroxilo; y Z es el resto de un compuesto de alcohol que comprende al menos tres grupos hidroxilo que se selecciona entre el grupo que consiste en amino alcoholes, tioéter alcoholes, fosfino alcoholes y mezclas de los mismos y al menos un componente de curado anaerobio.



La presente invención incluye una composición curable por radiación que comprende:

(1) el uretano acrilado representado por la estructura:

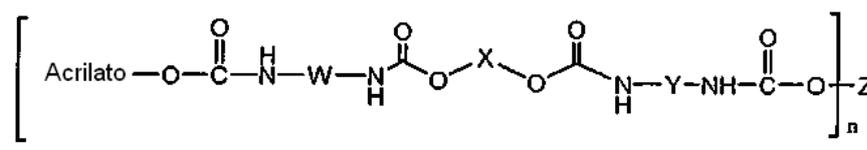


en la que n es 3; Acrilato es un grupo que contiene acrilato o un grupo que contiene metacrilato; W e Y son cada uno los restos de poliisocianatos seleccionados independientemente; X es el resto de un compuesto de alcohol que comprende al menos dos grupos hidroxilo; y Z es el resto de un compuesto de alcohol que comprende al menos tres grupos hidroxilo que se selecciona entre el grupo que consiste en amino alcoholes, tioéter alcoholes, fosfino alcoholes y mezclas de los mismos; y

(2) al menos un monómero reactivo.

La presente invención también incluye una composición de polímero reticulado obtenida por exposición de la composición curable por radiación que comprende:

(1) el uretano acrilado representado por la estructura:



en la que n es 3; Acrilato es un grupo que contiene acrilato o un grupo que contiene metacrilato; W e Y son cada uno los restos de poliisocianatos seleccionados independientemente; X es el resto de un compuesto de alcohol que comprende al menos dos grupos hidroxilo; y Z es el resto de un compuesto de alcohol que comprende al menos tres grupos hidroxilo que se selecciona entre el grupo que consiste en amino alcoholes, tioéter alcoholes, fosfino alcoholes y mezclas de los mismos; y

(2) al menos un monómero reactivo a radiación.

Breve descripción de las figuras

El resumen anterior, así como la siguiente descripción detallada, se entenderán mejor cuando se lean junto con las figuras anexas. En las figuras:

La Figura 1 es un gráfico del módulo de cizalladura complejo ( $G^*$ ) en función del tiempo para una muestra de un poliuretano acrilado de acuerdo con la presente invención y muestras de poliuretanos acrilados comparativos de acuerdo con el Ejemplo C; y

La Figura 2 es un gráfico del módulo de cizalladura complejo ( $G^*$ ) en función del tiempo para una muestra de un poliuretano acrilado de acuerdo con la presente invención y una muestra de un poliuretano acrilado comparativo de acuerdo con el Ejemplo D.

## Descripción detallada de la invención

- 5 A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos que se exponen en el ámbito amplio de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se informan de forma tan precisa como es posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo. Además, cuando se exponen intervalos numéricos de ámbito variable en el presente documento, se contempla que se pueda usar cualquier combinación de esos valores inclusive los valores indicados.
- 10 Además, se debería entender que cualquier valor numérico indicado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos subsumidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre e incluyendo el valor mínimo indicado de 1 y el valor máximo indicado de 10, es decir, que tienen un valor mínimo mayor o igual que 1 y un valor máximo menor o igual que 10.
- 15 Como se usa en el presente documento, el término "composición" pretende incluir un producto que comprende los ingredientes especificados en las cantidades especificadas, así como cualquier producto que resulte, directa o indirectamente, de la combinación de los ingredientes especificados en las cantidades especificadas.
- 20 Como se usa en el presente documento, "formado a partir de" o "preparado a partir de" representa abierto, por ejemplo, "que comprende", lenguaje de reivindicación. Como tal, se pretende que una composición "formada a partir de" o "preparada a partir de" una lista de componentes indicados sea una composición que comprende al menos esos componentes indicados o el producto de reacción de al menos esos componentes indicados, y pueda comprender además otros componentes no indicados, durante la formación o preparación de la composición.
- 25 Como se usa en el presente documento, la expresión "producto de reacción de" significa el producto o productos de reacción química de los componentes indicados, y pueden incluir productos de reacción parcial así como productos de reacción total.
- 30 Como se usa en el presente documento, el término "polímero" pretende incluir oligómeros, e incluye, sin limitación, tanto homopolímeros como copolímeros. El término "prepolímero" significa un compuesto, monómero u oligómero usado para preparar un polímero, e incluye, sin limitación, oligómeros tanto de homopolímero como de copolímero. El término "oligómero" significa un polímero que consiste en de solo unas pocas unidades de monómero hasta 10 unidades de monómero, por ejemplo un dímero, trímero o tetramero.
- 35 Como se usa en el presente documento, el término "curar" que se usa junto con una composición, por ejemplo, "composición cuando se cura" o una "composición curada", significa que cualquiera de los componentes curables o reticulables de la composición están al menos parcialmente curados o reticulados. En algunas de realizaciones no limitantes de la presente invención, la conversión química de los componentes reticulables, es decir, el grado de reticulación, varía de un 5 % a un 100 % de la reticulación completa mientras que la reticulación completa significa la
- 40 reacción total de todos los componentes reticulables. En otras realizaciones no limitantes, el grado de reticulación varía de un 15 % a un 80 % o de un 50 % a un 60 % de la reticulación total. El experto en la materia entenderá que la presencia y el grado de reticulación, es decir, la densidad de reticulación, se puede determinar mediante diversos métodos, tales como análisis térmico mecánico dinámico (DMA) usando un analizador de DMA TA Instruments DMA 2980 en un intervalo de temperatura de -65 °F (-18 °F) a 350 °F (177 °F) realizado en atmósfera de nitrógeno de
- 45 acuerdo con la norma ASTM D 4065-01. Este método determina la temperatura de transición vítrea y la densidad de reticulación de películas libres de revestimientos o polímeros. Estas propiedades físicas de un material curado están relacionadas con la estructura de la red reticulada.
- 50 El curado de una composición polimerizable se puede obtener sometiendo la composición a condiciones de curado, tales como, pero no limitadas a, irradiación, adición de agentes de curado anaerobios, etc., que conducen a la reacción de los grupos reactivos de la composición y que da como resultado la polimerización y formación de un polimerizado sólido. Cuando una composición polimerizable se somete a condiciones de curado, después de la polimerización y después de que se produzca la reacción de la mayoría de los grupos reactivos, la velocidad de reacción de los grupos reactivos que quedan sin reaccionar se hace progresivamente más lenta. En algunas
- 55 realizaciones no limitantes, la composición polimerizable se puede someter a condiciones de curado hasta que esté al menos parcialmente curada. La expresión "al menos parcialmente curado" significa someter la composición polimerizable a condiciones de curado, en las que se produce la reacción de al menos una parte de los grupos reactivos de la composición, para formar un polimerizado sólido. En algunas realizaciones no limitantes, la composición polimerizable se puede someter a condiciones de curado de un modo tal que se obtenga un curado
- 60 sustancialmente completo y en la que la exposición adicional a condiciones de curado no dé como resultado ninguna mejora adicional significativa en las propiedades del polímero, tales como resistencia o dureza.
- 65 Como se ha discutido anteriormente, los aditivos de amina se usan habitualmente para mejorar el curado superficial en resinas de acrilato de uretano curadas con UV. Por ejemplo, los fotoiniciadores de Tipo II consisten habitualmente en una molécula que absorbe luz (colorante) y una amina sinergista. La amina sinergista, además de reaccionar con el colorante excitado para crear radicales libres iniciadores, también puede causar la transferencia de cadena a los

extremos de la cadena del polímero en propagación. En consecuencia, los polímeros iniciados con fotoiniciadores de Tipo II tienen por lo general longitudes de cadena de cinética limitada y tienden a estar limitados a un módulo bastante bajo.

5 Los presentes inventores han descubierto que la unión covalente de una amina a una cadena principal de polímero funcional permite materiales curados de alto módulo. Aunque sin el deseo de quedar unidos a teoría alguna, se cree que la capacidad para preparar materiales de alto módulo está facilitada por la transferencia de cadena de la amina unida, que da como resultado el injerto en una cadena de polímero en lugar de la terminación cinética de cadena. Generalmente, se descubrió que las velocidades de curado globales de las composiciones de amina unida  
10 fotocurable de acuerdo con la presente invención eran equivalentes a o más rápidas que las correspondientes composiciones de control de amina libre.

La inclusión de restos amina en un uretano acrilado también facilita el curado superficial mejorado al evitar la pérdida de la amina debido a la lixiviación o migración a la superficie. La presente invención permite la producción de resinas de uretano acrilado con curado superficial mejorado adecuadas para contacto con alimentos u otras aplicaciones potencialmente sensibilizantes donde los problemas de salud o la toxicidad son un problema. Además, el tiempo de trabajo o vida útil se puede prolongar y, en teoría, se puede controlar mediante la selección y la cantidad de amina incorporada al polímero y la toxicidad de la formulación se puede reducir debido a la disminución drástica de la biodisponibilidad de la amina (las aminas usadas más habitualmente en sistemas iniciadores redox, tales como dimetil-p-toluidina y dietil-o-toluidina, pueden producir problemas de salud).  
15  
20

En algunas realizaciones no limitantes, la presente invención proporciona uretanos acrilados que comprenden el producto de reacción de: (a) al menos un uretano que comprende al menos dos grupos isocianato y al menos un grupo acrilato; y (b) al menos un compuesto de alcohol que comprende al menos dos grupos hidroxilo. El uretano acrilado puede ser un compuesto, oligómero o polímero, según se desee.  
25

Los uretanos acrilados de la presente invención pueden tener un peso molecular promedio en número que varía de 500 a 10.000 g/mol, o de 1000 a 7000 g/mol.

30 Como se ha discutido anteriormente, los uretanos acrilados de la presente invención se preparan a partir de al menos un (uno o más) uretano que comprende al menos dos grupos isocianato y al menos un grupo acrilato. En algunas realizaciones, el uretano puede ser el producto de reacción de al menos un poliisocianato, al menos un polioliol y al menos un material con funcionalidad hidroxil que tiene al menos un grupo acrilato. La reacción de estos tres reactivos puede ser secuencial o simultánea. La presente invención no pretende quedar limitada a ningún método particular para preparar estos uretanos.  
35

Como se usa en el presente documento, el término "isocianato" incluye compuestos, monómeros, oligómeros y polímeros que comprenden al menos uno o al menos dos grupos funcionales  $-N=C=O$  y/o al menos uno o al menos dos grupos  $-N=C=S$  (isotiocianato). Los isocianatos monofuncionales se pueden usar como terminadores de cadena o para proporcionar grupos terminales durante la polimerización. Como se usa en el presente documento, "poliisocianato" significa un isocianato que comprende al menos dos grupos funcionales  $-N=C=O$ , tales como diisocianatos o triisocianatos, así como dímeros y trímeros de biurets de los isocianatos, y mezclas de los mismos. Los isocianatos adecuados son capaces de formar un enlace covalente con un grupo reactivo tal como un grupo funcional hidroxil. Los isocianatos útiles en la presente invención pueden ser ramificados o sin ramificar.  
40  
45

Los isocianatos útiles en la presente invención incluyen isocianatos "modificados", "sin modificar" y mezclas de "modificados" y "sin modificar". Los isocianatos pueden tener grupos isocianato "libres", "bloqueados" o parcialmente bloqueados. El término "modificado" significa que los isocianatos mencionados anteriormente se cambian de una forma conocida para introducir grupos biuret, urea, carbodiimida, uretano o isocianurato o grupos bloqueantes. En algunas realizaciones no limitantes, el isocianato "modificado" se obtiene mediante procesos de cicloadición para producir dímeros y trímeros del isocianato, es decir, poliisocianatos. Los grupos isocianato libres son extremadamente reactivos. Con el fin de controlar la reactividad de los componentes que contienen grupos isocianato, los grupos NCO se pueden bloquear con ciertos compuestos orgánicos seleccionados que hacen al grupo isocianato inerte para reaccionar con compuestos con hidrógeno a temperatura ambiente. Cuando se calientan a temperaturas elevadas, por ejemplo, que varían de 90 °C a 200 °C, los isocianatos bloqueados liberan el agente bloqueante y reaccionan del mismo modo que el isocianato sin bloquear o libre original.  
50  
55

Generalmente, los compuestos usados para bloquear isocianatos son compuestos orgánicos que tienen átomos de hidrógeno activos, por ejemplo compuestos de alcoholes volátiles, epsilon-caprolactama o cetoxima. Algunos ejemplos no limitantes de compuestos bloqueantes adecuados incluyen fenol, cresol, nonilfenol, epsilon-caprolactama y metil etil cetoxima.  
60

Como se usa en el presente documento, NCO en la proporción NCO:OH representa el isocianato libre de los materiales que contienen isocianato libre, y de los materiales que contienen isocianato bloqueado o parcialmente bloqueado después de la liberación del agente bloqueante. En algunos casos, no es posible retirar la totalidad del  
65

agente bloqueante. En estas situaciones, se debería usar más del material que contiene isocianato bloqueado para conseguir el nivel deseado de NCO libre.

5 El peso molecular del isocianato puede variar ampliamente. En realizaciones no limitantes alternativas, el peso molecular promedio en número (Mn) de cada uno puede ser al menos 100 gramos/mol, o al menos 150 gramos/mol, o menos de 15.000 gramos/mol, o menos de 5000 gramos/mol. El peso molecular promedio en número se puede determinar usando métodos conocidos, tales como mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando patrones de poliestireno.

10 Algunos ejemplos no limitantes de isocianatos adecuados incluyen isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y heterocíclicos, dímeros y trímeros de los mismos, y mezclas de los mismos. Cuando se usa un poliisocianato aromático, generalmente se debería tener cuidado de seleccionar un material que no haga que el poliuretano se coloree (por ejemplo, de color amarillo).

15 En algunas realizaciones no limitantes, los isocianatos alifáticos y cicloalifáticos pueden comprender de 6 a 100 átomos de carbono unidos en una cadena lineal o ciclada y tener dos grupos extremos reactivos isocianato.

20 Algunos ejemplos no limitantes de isocianatos alifáticos adecuados incluyen isocianatos de cadena lineal tales como diisocianato de etileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de nonametileno, diisocianato de decametileno, 1,6,11-undecanotriisocianato, triisocianato de 1,3,6-hexametileno, carbonato de bis(isocianatoetil), y bis(isocianatoetil) éter.

25 Otros ejemplos no limitantes de isocianatos alifáticos adecuados incluyen isocianatos ramificados tales como diisocianato de trimetilhexano, diisocianato de trimetilhexametileno (TMDI), diisocianato de 2,2'-dimetilpentano, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexano, diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno, 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)octano, 2,5,7-trimetil-1,8-diisocianato-5-(isocianatometil)octano, 2-isocianatopropil-2,6-diisocianatohexanoato, éster de metilo de diisocianato de lisina y éster de metilo de triisocianato de lisina.

30 Algunos ejemplos no limitantes de isocianatos cicloalifáticos adecuados incluyen compuestos dinucleares que forman un puente mediante un grupo isopropilideno o un grupo alquileo de 1 a 3 átomos de carbono. Algunos ejemplos no limitantes de isocianatos cicloalifáticos adecuados incluyen 1,1'-metilen-bis-(4-isocianatociclohexano) o 4,4'-metilen-bis-(isocianato de ciclohexilo) (tal como DESMODUR W disponible en el mercado en Bayer Corp.), 4,4'-isopropilideno-bis-(isocianato de ciclohexilo), 1,4-diisocianato de ciclohexilo (CHDI), diisocianato de 4,4'-dicrolohexilmetano, isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo (un isocianato ramificado también conocido como diisocianato de isofoforona o IPDI) que está disponible en el mercado en Arco Chemical Co. y diisocianato de meta-tetrametilxilileno [un isocianato ramificado también conocido como 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)-benceno que está disponible en el mercado en Cytec Industries Inc. con el nombre comercial Isocianato Alifático TMXDI (Meta)] y mezclas de los mismos.

40 Otros diisocianatos cicloalifáticos dinucleares útiles incluyen los formados a través de un grupo alquileo de 1 a 3 átomos de carbono inclusive, y que pueden estar sustituidos con grupos nitro, cloro, alquilo, alcoxi y otros grupos que no son reactivos con grupos hidroxilo (o hidrógenos activos), con la condición de que no se sitúen de modo que hagan que el grupo isocianato no sea reactivo. Además, se pueden usar diisocianatos aromáticos hidrogenados tales como diisocianato de tolueno hidrogenado. También se pueden usar diisocianatos dinucleares en los que uno de los anillos está saturado y el otro insaturado, que se preparan mediante hidrogenación parcial de diisocianatos aromáticos tales como diisocianatos de difenilmetano, diisocianato de difenilisopropilideno y diisocianato de difenileno.

50 También se pueden usar mezclas de diisocianatos cicloalifáticos con diisocianatos alifáticos y/o diisocianatos aromáticos. Un ejemplo es 4,4'-metilen-bis-(isocianato de ciclohexilo) con mezclas de isómeros comerciales de diisocianato de tolueno o diisocianato de meta-fenileno.

55 Se pueden usar los tioisocianatos correspondientes a los diisocianatos anteriores, así como compuestos mixtos que contienen tanto un grupo isocianato como un grupo tioisocianato.

60 Algunos ejemplos no limitantes de isocianatos adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, DESMODUR W, DESMODUR N 3300 (trímero de diisocianato de hexametileno), DESMODUR N 3400 (60 % de dímero de diisocianato de hexametileno y 40 % de trímero de diisocianato de hexametileno), que están disponibles en el mercado en Bayer Corp.

65 Otros ejemplos no limitantes de poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos etilénicamente insaturados; poliisocianatos alicíclicos; poliisocianatos aromáticos; poliisocianatos alifáticos; derivados de isocianatos halogenados, alquilados, alcoxlados, nitrados, modificados con carbodiimida, modificados con urea y modificados con biuret; y productos dimerizados y trimerizados de isocianatos.

Algunos ejemplos no limitantes de poliisocianatos etilénicamente insaturados adecuados incluyen diisocianato de buteno y 1,4-diisocianato de 1,3-butadieno. Algunos ejemplos no limitantes de poliisocianatos alicíclicos adecuados incluyen diisocianato de isoforona, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano, bis(isocianatometil)ciclohexano, bis(isocianatociclohexil)metano, bis(isocianatociclohexil)-2,2-propano, bis(isocianatociclohexil)-1,2-etano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano y 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano.

Algunos ejemplos no limitantes de poliisocianatos aromáticos adecuados incluyen diisocianato de  $\alpha,\alpha'$ -xileno, bis(isocianatoetil)benceno, diisocianato de  $\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilxileno, 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno, bis(isocianatobutil)benceno, bis(isocianatometil)naftaleno, bis(isocianatometil)difenil éter, ftalato de bis(isocianatoetilo), triisocianato de mesitileno y 2,5-di(isocianatometil)furano, diisocianato de fenileno, diisocianato de etilfenileno, diisocianato de isopropilfenileno, diisocianato de dimetilfenileno, diisocianato de dietilfenileno, diisocianato de diisopropilfenileno, triisocianato de trimetilbenceno, diisocianato de benceno, triisocianato de benceno, diisocianato de naftaleno, diisocianato de metilnaftaleno, diisocianato de bifenilo, diisocianato de toluidina, diisocianato de tolilidino, diisocianato de tolileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, bis(3-metil-4-isocianatofenil)metano, bis(isocianatofenil)etileno, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetoxi-bifenilo, triisocianato de trifenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano polimérico, triisocianato de naftaleno, 2,4,4'-triisocianato de difenilmetano, 3,5,2',4',6'-pentaisocianato de 4-metildifenilmetano, diisocianato de difenil éter, bis(isocianatofenil éter)etilenglicol, bis(isocianatofenil éter)-1,3-propilenglicol, diisocianato de benzofenona, diisocianato de carbazol, diisocianato de etilcarbazol y diisocianato de diclorocarbazol.

En algunas realizaciones no limitantes, el isocianato comprende al menos un triisocianato o al menos un trímero de poliisocianato. Algunos ejemplos no limitantes de tales isocianatos incluyen triisocianatos aromáticos tales como tris(4-isocianatofenil)metano (DESMODUR R), 1,3,5-tris(3-isocianato-4-metilfenil)-2,3,6-trioxohexahidro-1,3,5 triazina (DESMODUR IL); aductos de diisocianatos aromáticos, tales como el aducto de diisocianato de 2,4-tolileno (TDI, 2,4-diisocianatotolueno) y trimetilolpropano (DESMODUR I); y de triisocianatos alifáticos tales como N-isocianatohexilaminocarbonil-N,N'-bis(isocianatohexil)urea (DESMODUR N), 2,4,6-trioxo-1,3,5-tris(6-isocianatohexil)hexahidro-1,3,5-triazina (DESMODUR N3390), 2,4,6-trioxo-1,3,5-tris(5-isocianato-1,3,3-trimetilciclohexilmetil)hexahidro-1,3,5-triazina (DESMODUR Z4370), y diisocianato de 4-(isocianatometil)-1,8-octano. Los productos DESMODUR anteriores están disponibles en el mercado en Bayer Corp. También son útiles del biuret de diisocianato de hexano, diisocianato de metano polimérico, y diisocianato de isoforona polimérico. Trímeros de diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona y diisocianato de tetrametilxilileno.

En algunas realizaciones no limitantes, el poliisocianato usado para preparar un prepolímero de poliuretano polioliol como precursor es un compuesto cicloalifático, tal como un compuesto dinuclear que forma un puente con un grupo isopropilideno o un grupo alquileo de 1 a 3 átomos de carbono.

En algunas realizaciones, el poliisocianato es un diisocianato, tal como metileno bis(isocianato de fenilo) (también conocido como MDI) 2,4-diisocianato de tolueno (2,4-TDI); una mezcla 80:20 de 2,4- y 2,6-diisocianato de tolueno (también conocido como TDI); isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo (IPDI); diisocianato de m-tetrametil xileno (TMXDI); diisocianato de hexametileno (HDI); y 4,4'-metilen-bis-(isocianato de ciclohexilo) (disponible en el mercado como DESMODUR W).

En algunas realizaciones, el poliisocianato puede comprender de un 5 a un 70 por ciento en peso de los reactivos usados para preparar el uretano, o de un 10 a un 50 por ciento en peso de los reactivos, o de un 12 a un 35 por ciento en peso de los reactivos.

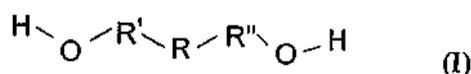
Como se ha discutido anteriormente, el uretano se pueden preparar a partir de al menos un polioliol. Como se usa en el presente documento, el término "polioliol" incluye compuestos, monómeros, oligómeros y polímeros que comprenden al menos dos grupos hidroxilo (tales como dioles) o al menos tres grupos hidroxilo (tales como trioles), polioliol de funcionalidad superior y mezclas de los mismos. Los polioliol adecuados son capaces de formar un enlace covalente con un grupo reactivo tal como un grupo funcional isocianato.

Algunos ejemplos no limitantes de polioliol adecuados incluyen hidrocarburo polioliol, poliéter polioliol, poliéster polioliol y mezclas de los mismos. Como se usa en el presente documento, hidrocarburo polioliol significa polioliol alifáticos saturados, polioliol alifáticos insaturados tales como olefinas, polioliol alicíclicos y polioliol aromáticos.

Algunos ejemplos no limitantes de dioles adecuados incluyen alcanodiol de cadena lineal tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2-etanodiol, propanodiol tales como 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol, butanodiol tales como 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, y 1,4-butanodiol, pentanodiol tales como 1,5-pentanodiol, 1,3-pentanodiol y 2,4-pentanodiol, hexanodiol tales como 1,6-hexanodiol y 2,5-hexanodiol, heptanodiol tales como 2,4-heptanodiol, octanodiol tales como 1,8-octanodiol, nonanodiol tales como 1,9-

nonanodiol, decanodiol, tales como 1,10-decanodiol, dodecanodiol, tales como 1,12-dodecanodiol, octadecanodiol, tales como 1,18-octadecanodiol, sorbitol, manitol, y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones no limitantes, el diol es un propanodiol tal como 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol, o butanodiol tal como 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, y 1,4-butanodiol. En algunas realizaciones no limitantes, uno o más átomos de carbono en el poliol pueden estar reemplazados con uno o más heteroátomos, tales como N, S, u O, por ejemplo polioles sulfonados, tales como ditiooctano bis diol, tiodietanol tal como 2,2-tiodietanol, o 3,6-ditia-1,2-octanodiol.

Otros ejemplos no limitantes de dioles adecuados incluyen los representados por la siguiente fórmula:



en la que R representa radical alquileo saturado divalente  $\text{C}_0$  a  $\text{C}_{18}$  alifático lineal o ramificado, aromático, heterocíclico, u oligomérico o mezclas de los mismos; radical orgánico divalente  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_{18}$  que contiene al menos un elemento seleccionado entre el grupo que consiste en azufre, oxígeno y silicio además de átomos de carbono e hidrógeno; radical cicloalquileo saturado divalente  $\text{C}_5$  a  $\text{C}_{18}$ ; o radical heterocicloalquileo saturado divalente  $\text{C}_5$  a  $\text{C}_{18}$ ; y  $\text{R}'$  y  $\text{R}''$  pueden estar presentes o ausentes y, si están presentes, representan cada uno independientemente radical alquileo saturado divalente  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{18}$  alifático lineal o ramificado, cicloalifático, aromático o arilo, heterocíclico, polimérico, u oligomérico o mezclas de los mismos.

Como se usa en el presente documento, "alquileo" significa un grupo difuncional obtenido por retirada de un átomo de hidrógeno de un grupo alquilo que se define posteriormente. Algunos ejemplos no limitantes de alquileo incluyen metileno, etileno y propileno. "Alquilo" significa un grupo hidrocarburo alifático que puede ser lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono en la cadena, o de 1 a 6 átomos de carbono en la cadena. "Alquilo" puede estar sin sustituir u opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes que pueden ser iguales o diferentes, seleccionándose cada sustituyente independientemente entre el grupo que consiste en halo, alquilo, arilo, cicloalquilo, ciano, hidroxilo, alcoxi, alquiltio, amino, -NH(alquilo), -NH(cicloalquilo), -N(alquilo)<sub>2</sub>, carboxi y -C(O)O-alquilo. Algunos ejemplos no limitantes de grupos alquilo adecuados incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo y t-butilo.

"Arilo" significa un sistema de anillos aromático monocíclico o multicíclico que comprende de 6 a 14 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 10 átomos de carbono. El grupo arilo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más "sustituyentes del sistema de anillos" que pueden ser iguales o diferentes, y son como se definen en el presente documento. Algunos ejemplos no limitantes de grupos arilo adecuados incluyen fenilo y naftilo.

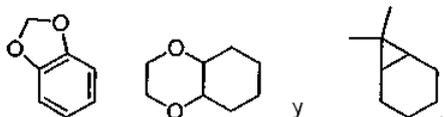
"Cicloalifático" o "cicloalquilo" significa un sistema de anillos mono o multicíclico, no aromático que comprende de 3 a 10 átomos de carbono, o de 5 a 10 átomos de carbono. El cicloalquilo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más "sustituyentes del sistema de anillos" que pueden ser iguales o diferentes, y son como se definen en el presente documento. Algunos ejemplos no limitantes de cicloalquilo monocíclicos adecuados incluyen ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y similares. Algunos ejemplos no limitantes de cicloalquilo multicíclicos adecuados incluyen 1-decalinilo, norbornilo, adamantilo y similares.

"Heterocíclico" significa un sistema de anillos monocíclico o multicíclico, saturado, no aromático, que comprende de 3 a 10 átomos de anillo, preferentemente de 5 a 10 átomos de anillo, en el que uno o más de los átomos del sistema de anillos es un elemento distinto de carbono, por ejemplo nitrógeno, oxígeno o azufre, solo o en combinación. No hay presente ningún átomo de oxígeno y/o azufre adyacente en el sistema de anillos. El prefijo aza, oxa o tia antes del nombre raíz heterociclilo significa que está presente al menos un átomo de nitrógeno, oxígeno o azufre, respectivamente, como átomo del anillo. Cualquier -NH en un anillo de heterociclilo puede existir protegido tal como, por ejemplo, como un grupo -N(Boc), -N(CBz), -N(Tos) y similar; tales protecciones también se consideran parte de la presente invención. El heterociclilo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más "sustituyentes del sistema de anillos", que pueden ser iguales o diferentes, y son como se definen en el presente documento. El átomo de nitrógeno o azufre del heterociclilo puede estar opcionalmente oxidado en el correspondiente N-óxido, S-óxido o S,S-dióxido. Algunos ejemplos no limitantes de anillos de heterociclilo monocíclico adecuados incluyen piperidilo, pirrolidinilo, piperazinilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, tiazolidinilo, 1,4-dioxanilo, tetrahidrofurano, tetrahidrotiofenilo, lactama, lactona, y similares.

"Sustituyente del sistema de anillos" significa un sustituyente unido a un sistema de anillos aromático o no aromático que, por ejemplo, reemplaza un hidrógeno disponible del sistema de anillos. Los sustituyentes del sistema de anillos pueden ser iguales o diferentes, seleccionándose cada uno independientemente entre el grupo que consiste en alquilo, alqueno, alquino, arilo, heteroarilo, aralquilo, alquilarilo, heteroaralquilo, heteroarilalqueno, heteroarilalquino, alquilheteroarilo, hidroxilo, hidroxialquilo, alcoxi, ariloxi, aralcoxi, acilo, arilo, halo, nitro, ciano, carboxi, alcoxycarbonilo, ariloxycarbonilo, aralcoxycarbonilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, heteroarilsulfonilo, alquiltio, ariltio, heteroariltio, aralquiltio, heteroaralquiltio, cicloalquilo, heterociclilo, -C(=N-CN)-NH<sub>2</sub>, -C(=NH)-NH<sub>2</sub>, -C(=NH)-NH(alquilo), Y<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>N-, Y<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>N-alquilo-, Y<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>NC(O)-, Y<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>- y -SO<sub>2</sub>NY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>, en el que Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, arilo, cicloalquilo,

y aralquilo. "Sustituyente del sistema de anillos" también puede significar un resto individual que reemplaza simultáneamente dos hidrógenos disponibles en dos átomos de carbono adyacentes (un H en cada carbono) de un sistema de anillos. Algunos ejemplos de tales restos son metilendioxi, etilendioxi,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  y similar que forman restos tales como, por ejemplo:

5



Otros ejemplos no limitantes de dioles adecuados incluyen alcanodiolos de cadena ramificada, tales como propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 2-metil-butanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-metil-1,3-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, dibutil-1,3-propanodiol, polialquilenglicoles tales como polietilenglicoles, y mezclas de los mismos.

10

En algunas realizaciones no limitantes, el diol puede ser un cicloalcanodiol, tal como ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanolos (CHDM), tales como 1,4-ciclohexanodimetanol, ciclododecanodiol, 4,4'-isopropilideno-bisciclohexanol, hidroxipropilciclohexanol, ciclohexanodietanol, 1,2-bis(hidroxi metil)-ciclohexano, 1,2-bis(hidroxi etil)-ciclohexano, 4,4'-isopropilideno-bisciclohexanol, bis(4-hidroxiciclohexanol)metano, y 4,8-bis(hidroxi metil)tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decano y mezclas de los mismos.

15

En algunas realizaciones no limitantes, el diol puede ser un diol aromático, tal como dihidroxibenceno, 1,4-bencenodimetanol, xilenglicol, alcohol hidroxibencílico y dihidroxitolueno; bisfenoles, tales como, 4,4'-isopropilideno difenol (Bisfenol A), 4,4'-oxibisfenol, 4,4'-dihidroxibenzofenona, 4,4'-tiobisfenol, fenolftaleína, bis(4-hidroxifenil)metano, 4,4'-(1,2-etenodiol)bisfenol y 4,4'-sulfonilbisfenol; bisfenoles hidrogenados, bisfenoles halogenados, tales como 4,4'-isopropilideno bis(2,6-dibromofenol), 4,4'-isopropilideno bis(2,6-diclorofenol) y 4,4'-isopropilideno bis(2,3,5,6-tetraclorofenol); bisfenoles alcoxilados, que pueden tener, por ejemplo, grupos etoxi, propoxi,  $\alpha$ -butoxi y  $\beta$ -butoxi; y bisciclohexanolos, que se pueden preparar por hidrogenación de los correspondientes bisfenoles, tales como 4,4'-isopropilideno-bisciclohexanol, 4,4'-oxibisciclohexanol, 4,4'-tiobisciclohexanol y bis(4-hidroxiciclohexanol)metano, el producto de alcoxilación de 1 mol de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (es decir, bisfenol A) y 2 moles de óxido de propileno, tereftalatos de hidroxialquilo tales como tereftalato de meta o para bis(2-hidroxi etil), bis(hidroxi etil) hidroquinona y mezclas de los mismos.

20

25

30

En algunas realizaciones no limitantes, el diol puede ser un diol heterocíclico, por ejemplo una dihidroxipiperidina tal como 1,4-bis(hidroxi etil)piperazina; un diol de una amida o alcanamida [tal como etanodiamida (oxamida)], por ejemplo N,N'-bis(2-hidroxi etil)oxamida; un diol de una propionato, tal como 2,2-dimetil-3-hidroxi propil-2,2-dimetil-3-hidroxi propionato; un diol de una hidantoína, tal como bishidroxi propil hidantoína; un diol de un ftalato, tal como tereftalato de meta o para bis(2-hidroxi etil); un diol de una hidroquinona, tal como una dihidroxietilhidroquinona; y/o un diol de un isocianurato, tal como isocianurato de dihidroxietil.

35

Algunos ejemplos no limitantes de polioles trifuncionales, tetrafuncionales o de funcionalidad superior adecuados para su uso incluyen alcanopolioles de cadena ramificada tales como glicerol o glicerina, tetrametilolmetano, trimetiloletano (por ejemplo 1,1,1-trimetiloletano), trimetilolpropano (TMP) (por ejemplo 1,1,1-trimetilolpropano), eritritol, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, sorbitán, derivados alcoxilados de los mismos (discutidos posteriormente) y mezclas de los mismos.

40

En algunas realizaciones no limitantes, el poliol puede ser un cicloalcanopoliole, tal como trimetilen-bis(1,3,5-ciclohexanotriol); o un poliol aromático, tal como trimetilen-bis(1,3,5-bencenotriol).

45

Otros ejemplos no limitantes de polioles adecuados incluyen los polioles mencionados anteriormente que pueden ser derivados alcoxilados, tales como etoxilados, propoxilados y butoxilados. En realizaciones no limitantes alternativas, los siguientes polioles se pueden alcoxilar con 1 a 10 grupos alcoxi: glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, bencenotriol, ciclohexanotriol, eritritol, pentaeritritol, sorbitol, manitol, sorbitán, dipentaeritritol y tripentaeritritol. Algunos ejemplos no limitantes de polioles alcoxilados incluyen trimetilolpropano etoxilado, trimetilolpropano propoxilado, trimetiloletano etoxilado, y mezclas de los mismos.

50

En algunas realizaciones no limitantes, el poliol puede ser un poliol alifático insaturado tal como NISSO GI-1000 terminado en hidroxil, 1,2-polibutadieno hidrogenado (resina HPBD) que tiene un peso molecular promedio en número calculado de 1500 y un índice de hidroxil de 60-120 KOH mg/g disponible en el mercado en Nippon Soda Co Ltd.

55

En algunas realizaciones no limitantes, el poliol para su uso en la presente invención puede ser un material que contiene SH, tal como un diol o poliol. Algunos ejemplos no limitantes de polioles adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, polioles alifáticos, polioles cicloalifáticos, polioles aromáticos, polioles heterocíclicos, polioles

60

poliméricos, polioles oligoméricos y mezclas de los mismos. Como se usa en el presente documento los términos "tiol", "grupo tiol", "mercapto" o "grupo mercapto" se refiere a un grupo -SH que es capaz de formar una unión tiouretano, (es decir, -NH-C(O)-S-) con un grupo isocianato o una unión ditiouretano (es decir, -NH-C(S)-S-) con un grupo isotiocianato.

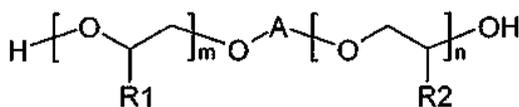
En algunas realizaciones, el polirol puede ser uno o más poliéter polioles. Algunos ejemplos no limitantes de poliéter polioles incluyen poli(oxialquileno) polioles o polioles polialcoxilados. Los poli(oxialquileno) polioles se pueden preparar de acuerdo con métodos conocidos. En una realización no limitante, un poli(oxialquileno) polirol se puede preparar por condensación de un óxido de alquileno, o una mezcla de óxidos de alquileno, usando adición catalizada por ácido o base con un iniciador polihídrico o una mezcla de iniciadores polihídricos, tales como etilenglicol, propilenglicol, glicerol, y sorbitol. También se pueden usar mezclas compatibles de poliéter polioles. Como se usa en el presente documento, "compatible" significa que dos o más materiales son mutuamente solubles entre sí de modo que forman básicamente una fase individual. Algunos ejemplos no limitantes de óxidos de alquileno pueden incluir óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de amileno, óxidos de aralquileno, tales como óxido de estireno, mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno. En algunas realizaciones no limitantes, se pueden preparar polioxialquileno polioles con mezclas de óxido de alquileno usando oxialquilación aleatoria o por etapas. Algunos ejemplos no limitantes de tales poli(oxialquileno) polioles incluyen polioxietileno polioles, tales como polietilenglicol, y polioxipropileno polioles, tales como polipropilenglicol.

Otros poliéter polioles incluyen polímeros en bloque tales como los que tienen bloques de óxido de etileno-óxido de propileno y/o óxido de etileno-óxido de butileno. En algunas realizaciones no limitantes, el poliéter polirol comprende un copolímero en bloque de la siguiente fórmula:



donde R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub> pueden representar cada uno independientemente hidrógeno o metilo; y a, b, y c se pueden seleccionar cada uno independientemente entre un número entero de 0 a 300, en la que a, b, y c se seleccionan de un modo tal que el peso molecular promedio en número del polirol es menos de 32.000 gramos/mol, o menos de 10.000 gramos/mol, según se determina mediante GPC.

En algunas realizaciones no limitantes, los polioles polialcoxilados se pueden representar mediante la siguiente fórmula general:



Fórmula (I')

en la que m y n pueden ser cada uno un número entero positivo, siendo la suma de m y n de 5 a 70; R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno hidrógeno, metilo o etilo; y A es un grupo de unión divalente tal como un alquileno de cadena lineal o ramificado que puede contener de 1 a 8 átomos de carbono, fenileno, y fenileno sustituido con alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>9</sub>. Los valores de m y n pueden determinar, en combinación con el grupo de unión divalente seleccionado, el peso molecular del polirol. Los polioles polialcoxilados se pueden preparar mediante métodos que se conocen en la técnica. En una realización no limitante, se puede hacer reaccionar un polirol tal como 4,4'-isopropilidendifenol con un material que contiene oxirano tal como óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, para formar lo que se conoce habitualmente como un polirol etoxilado, propoxilado o butoxilado que tiene funcionalidad hidroxilo.

En algunas realizaciones no limitantes, el poliéter polirol puede ser los copolímeros en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno PLURONIC, tales como PLURONIC R y PLURONIC L62D, y/o los copolímeros en bloque tetrafuncionales TETRONIC basados en óxido de etileno y óxido de propileno, tales como TETRONIC R, que están disponibles en el mercado en BASF Corp.

Como se usa en el presente documento, la expresión "poliéter polioles" también puede incluir poli(oxitetrametileno) dioles preparados mediante la polimerización de tetrahidrofurano en presencia de catalizadores de ácido de Lewis tales como, pero no limitados a, trifluoruro de boro, cloruro de estaño(IV) y cloruro de sulfonilo.

En algunas realizaciones, algunos ejemplos no limitantes de poliéter polioles adecuados incluyen poli(óxido de propileno) dioles, copoli(óxido de etileno-óxido de propileno) dioles, y poli(óxido de tetrametileno) dioles.

En algunas realizaciones, el poliéter polirol puede ser politetrametileno éter glicol POLYMEG<sup>®</sup> 2000 (diol lineal que tiene una cadena principal de unidades de repetición de tetrametileno conectadas mediante uniones éter y terminadas en hidroxilos primarios que tiene un peso molecular de 1900-2100 y un índice de hidroxilo de 53,0 a 59,0), disponible en el mercado en Lyondell.

En otras realizaciones, el poliéter poliol puede ser politetrametileno éter glicol TERATHANE® 1000 que es una mezcla de dioles lineales en la que los grupos hidroxilo se separan mediante grupos tetrametileno éter repetitivos:  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_n\text{H}$  en la que n promedia 14 y que tiene un índice de hidroxilo de 107-118, disponible en el mercado en INVISTA, o POLYMEG® 1000.

En algunas realizaciones no limitantes, el poliol puede ser uno o más poliéster polioles. En algunas realizaciones, el poliéster poliol se selecciona entre el grupo que consiste en poliéster glicoles, policaprolactona polioles, policarbonato polioles y mezclas de los mismos. Algunos ejemplos no limitantes de poliéster polioles adecuados incluyen cualquier poliéster bien conocido terminado en di, tri, o tetrahidroxi tales como polilactona poliésteres y poliéster polioles producidos por las reacciones de policondensación de ácidos dicarboxílicos o sus anhídridos con di, tri, o tetraalcoholes.

Algunos ejemplos no limitantes de tales poliéster polioles incluyen poliéster glicoles, policaprolactona polioles, policarbonato polioles y mezclas de los mismos. Los poliéster glicoles pueden incluir los productos de esterificación de uno o más ácidos dicarboxílicos que tienen de cuatro a diez átomos de carbono, tales como, pero no limitados a, los ácidos adípico, succínico o sebácico, con uno o más glicoles de bajo peso molecular que tienen de dos a diez átomos de carbono, tales como, pero no limitados a etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol y 1,10-decanodiol. Los procedimientos de esterificación para producir poliéster polioles se describen, por ejemplo, en el artículo de D.M. Young *et al.*, "Polyesters from Lactone", Union Carbide F-40, p. 147.

Algunos ejemplos no limitantes de policaprolactona polioles incluyen los preparados por condensación de caprolactona en presencia de material con hidrógeno activo difuncional tal como agua o glicoles de bajo peso molecular, por ejemplo etilenglicol y propilenglicol. Algunos ejemplos no limitantes de policaprolactona polioles adecuados pueden incluir los policaprolactona polioles CAPA disponibles en el mercado en Solvay Chemical de Houston, TX, tal como el poliéster diol lineal CAPA 2085 derivado de monómero de caprolactona, terminado en grupos hidroxilo primario, y que tiene un peso molecular promedio de 830 y un índice de OH habitual de 135 mg KOH/g, y la serie TONE de Dow Chemical de Midland, MI, tal como TONE 0201, 0210, 0230 y 0241. En algunas realizaciones no limitantes, el policaprolactona poliol tiene un peso molecular que varía de 500 a 2000 gramos por mol, o de 500 a 1000 gramos por mol.

Algunos ejemplos no limitantes de policarbonato polioles incluyen policarbonato dioles alifáticos, por ejemplo los basados en alquilenglicoles, éter glicoles, glicoles alicíclicos o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, los grupos alquenoilo para preparar el policarbonato poliol pueden comprender de 5 a 10 átomos de carbono y pueden ser de cadena lineal, cicloalqueno o combinaciones de los mismos. Algunos ejemplos no limitantes de tales grupos alquenoilo incluyen hexileno, octileno, decileno, ciclohexileno y ciclohexildimetileno. Se pueden preparar policarbonato polioles adecuados, en ejemplos no limitantes, por reacción de un alquilenglicol terminado en hidroxilo con un carbonato de dialquilo, tal como carbonato de metilo, etilo, n-propilo o n-butilo, o carbonato de diarilo, tal como carbonato de difenilo o dinaftilo, o por reacción de un alquilenodiol terminado en hidroxilo con fosgeno o biscloroformiato, de una forma bien conocida por los expertos en la materia. Algunos ejemplos no limitantes de policarbonato polioles adecuados incluyen el poli(1,6-hexanodiol)carbonato poliol 1000 MW terminado en hidroxilo POLY-CD 210 disponible en el mercado en Arch Chemical.

Se pueden usar mezclas de cualquiera de los polioles anteriores.

En algunas realizaciones no limitantes, el poliol puede tener un peso molecular promedio en número de 100 a 10.000 gramos/mol, o de 500 a 5.000 gramos/mol, o de 600 a 3500 gramos/mol.

En algunas realizaciones, el poliol puede comprender de un 10 a un 90 por ciento en peso de los reactivos usados para preparar el uretano, o de un 30 a un 70 por ciento en peso de los reactivos, o de un 35 a un 65 por ciento en peso de los reactivos.

Como se ha discutido anteriormente, el uretano se pueden preparar a partir de al menos un material con funcionalidad hidroxilo que tenga al menos un grupo acrilato que se puede seleccionar, por ejemplo, entre el grupo que consiste en acrilatos con funcionalidad hidroxilo, vinil éteres con funcionalidad hidroxilo y mezclas de los mismos.

La expresión "acrilato con funcionalidad hidroxilo" significa cualquier compuesto de acrilato o metacrilato sustituido con hidroxilo que podría ser adecuado para preparar y usar un material de uretano protegido. Algunos ejemplos no limitantes de (met)acrilatos con funcionalidad hidroxilo adecuados incluyen acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxibutilo y mezclas de los mismos. Otros ejemplos no limitantes de (met)acrilatos con funcionalidad hidroxilo adecuados incluyen acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, triacrilato de pentaeritritol (PETA), y acrilato de 4-hidroxibutilo.

La expresión "vinil éter con funcionalidad hidroxilo" significa cualquier vinil éter sustituido con hidroxilo que podría ser adecuado para preparar y usar un oligómero de uretano protegido. Algunos ejemplos no limitantes de vinil éteres con

funcionalidad hidroxil adecuada se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en hidroxietil vinil éteres, hidroxipropil vinil éteres, hidroxibutil vinil éteres y mezclas de los mismos, tales como etilenglicol monovinil éter, y ciclohexanodimetanol monovinil éter.

5 En algunas realizaciones no limitantes, el material con funcionalidad hidroxil que tiene al menos un grupo acrilato puede tener un peso molecular promedio en número de 80 a 1000 gramos/mol, o 100 a 800 gramos/mol, o 110 a 600 gramos/mol.

10 En algunas realizaciones no limitantes, el material con funcionalidad hidroxil que tiene al menos un grupo acrilato puede comprender de un 1 a un 30 por ciento en peso de los reactivos usados para preparar el uretano, o de un 2 a un 15 por ciento en peso de los reactivos, o de un 3 a un 12 por ciento en peso de los reactivos.

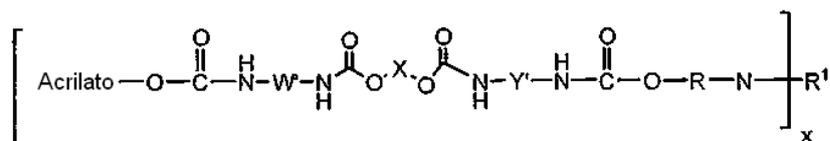
15 Como se ha discutido anteriormente, el acrilato uretano se puede preparar a partir de un compuesto de alcohol que comprende al menos dos grupos hidroxilo, por ejemplo, un diol o poliol. Como se usa en el presente documento, "compuesto de alcohol" significa un compuesto, monómero, oligómero o polímero que tiene al menos tres o más grupos hidroxilo.

20 En algunas realizaciones no limitantes, de compuesto de alcohol se selecciona entre el grupo que consiste en amino alcoholes, tioéter alcoholes, fosfino alcoholes y mezclas de los mismos. Algunos ejemplos no limitantes de amino alcoholes adecuados incluyen N-fenil dietanolamina, N-metil dietanolamina, p-metilfenil dietanolamina, N-etildietanolamina, N-propil dietanolamina, N-butil dietanolamina, trietanolamina, triisopropanolamina, tributanolamina, 2,2'-(4-metil-fenilimino)dietanol y mezclas de los mismos. Algunos ejemplos no limitantes de tioéter alcoholes adecuados incluyen los representados por la fórmula S-(XOH)<sub>2</sub>, en la que cada X se selecciona independientemente entre grupos alquilenos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, cicloalquilo o aralquilo. En algunas realizaciones, el tioéter alcohol es HO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH. En algunas realizaciones, el alcohol es un fosfino alcohol terciario que comprende al menos dos grupos hidroxil. En algunas realizaciones, el fosfino alcohol está representado por la fórmula P-(XOH)<sub>3</sub> o R-P-(XOH)<sub>2</sub>, en la que cada X se selecciona independientemente entre grupos alquilenos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, cicloalquilo o aralquilo, y R es alquilo, arilo, cicloalquilo o aralquilo.

30 En algunas realizaciones no limitantes, el uretano acrilado comprende:

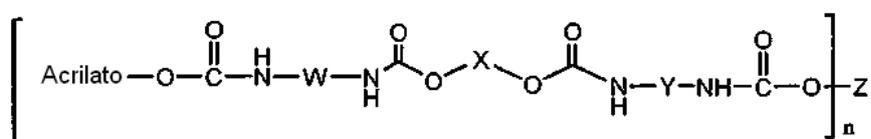
- el producto de reacción de un oligómero de poli(THF) difuncional, 4,4'-metileno-bis-(isocianato de ciclohexilo), acrilato de 2-hidroxietilo y trietanolamina; y
- 35 el producto de reacción de un oligómero de poli(THF) difuncional, 4,4'-metileno-bis-(isocianato de ciclohexilo) y acrilato de 2-hidroxietilo.

En algunas realizaciones no limitantes, se proporcionan uretanos acrilados que están representados por la estructura:



40 en la que x es 1 a 3; Acrilato es un grupo que contiene acrilato o un grupo que contiene metacrilato; W' e Y' son cada uno los restos de poliisocianatos seleccionados independientemente; X es el resto de un compuesto de alcohol que comprende al menos dos grupos hidroxil, tal como un grupo alquilenos que tiene de 1 a 50 átomos de carbono; R es alquilenos o haloalquilenos; R<sup>1</sup> está ausente cuando x es 3; y cuando x es 1 o 2, R<sup>1</sup> es alquilo, haloalquilo, aralquilo, arilo, haloarilo, o alquarilo.

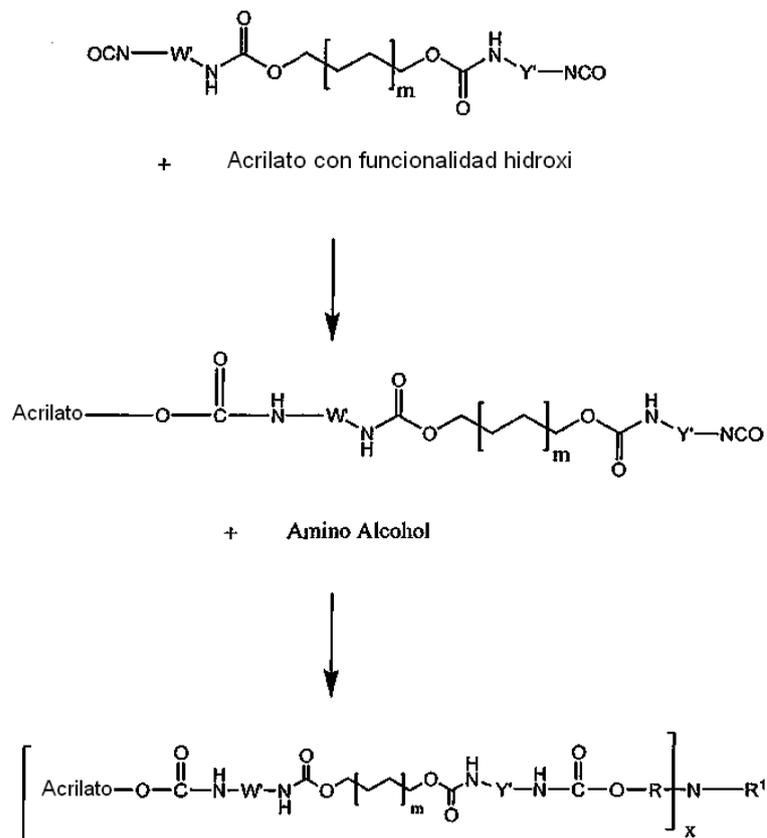
50 En algunas realizaciones no limitantes, se proporcionan uretanos acrilados que están representados por la estructura:



en la que n es 3, Acrilato es un grupo que contiene acrilato o un grupo que contiene metacrilato; W e Y son cada uno los restos de poliisocianatos seleccionados independientemente, en la que los restos de isocianato se incorporan en

restos de uretano adyacentes o en cualquier lado de W o Y; X es el resto de un compuesto de alcohol que comprende al menos dos grupos hidroxilo; y Z es el resto de un compuesto de alcohol que comprende al menos tres grupos hidroxilo.

- 5 Los uretanos acrilados de la presente invención se pueden preparar por reacción de al menos un poliol con al menos un poliisocianato para formar un prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato, y a continuación reacción adicional del prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato de acuerdo con el siguiente esquema de reacción general no limitante de donde m es de 1 a 50:



- 10 Como se ha mostrado anteriormente, se puede hacer reaccionar un prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato con un acrilato con funcionalidad hidroxilo para formar un uretano con funcionalidad isocianato y funcionalidad acrilato. Los grupos isocianato se hacen reaccionar con un amino alcohol para formar un uretano acrilado de la presente invención.
- 15

En algunas realizaciones, la presente invención proporciona un proceso para producir un uretano acrilado, comprendiendo el proceso las etapas de: hacer reaccionar al menos un poliisocianato con al menos un poliol para formar un prepolímero terminado en isocianato; hacer reaccionar una parte de los grupos isocianato terminales sin reaccionar del prepolímero terminado en isocianato con al menos un material con funcionalidad hidroxilo que tiene al menos un grupo acrilato para formar un uretano que contiene isocianato terminado en acrilato; y hacer reaccionar los grupos isocianato terminales remanentes con al menos un compuesto de alcohol que comprende al menos dos grupos hidroxilo.

20

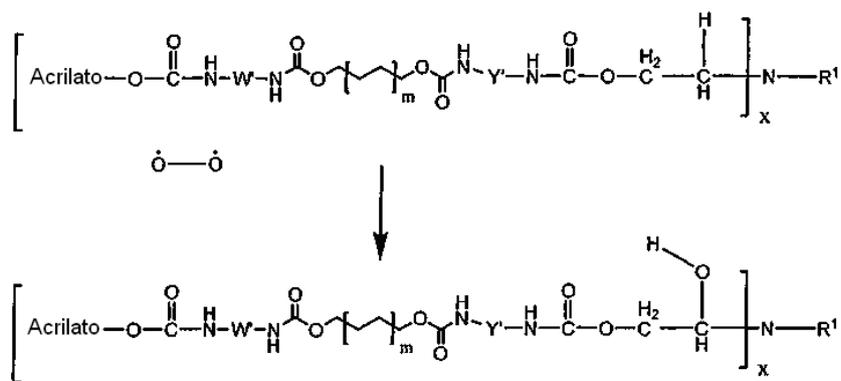
En otras realizaciones no limitantes, se proporcionan uretanos acrilados de la presente invención que comprenden el producto de reacción de: (a) al menos un uretano con funcionalidad isocianato que es el producto de reacción de al menos un compuesto de alcohol seleccionado entre el grupo que consiste en amino alcoholes, tioéter alcoholes, fosfino alcoholes y mezclas de los mismos y al menos un poliisocianato; y (b) al menos un acrilato que comprende al menos un grupo hidroxilo. Algunos ejemplos no limitantes de amino alcoholes, tioéter alcoholes, fosfino alcoholes, poliisocianatos y acrilatos que comprenden al menos un grupo hidroxilo se han discutido con detalle anteriormente. Las cantidades de cada reactivo pueden ser similares a las discutidas anteriormente. En algunas realizaciones no limitantes, se proporciona un proceso para producir tal uretano acrilado, comprendiendo el proceso las etapas de: (1) hacer reaccionar al menos un al menos un compuesto de alcohol seleccionado entre el grupo que consiste en amino alcoholes, tioéter alcoholes, fosfino alcoholes y mezclas de los mismos con al menos un poliisocianato para formar

25

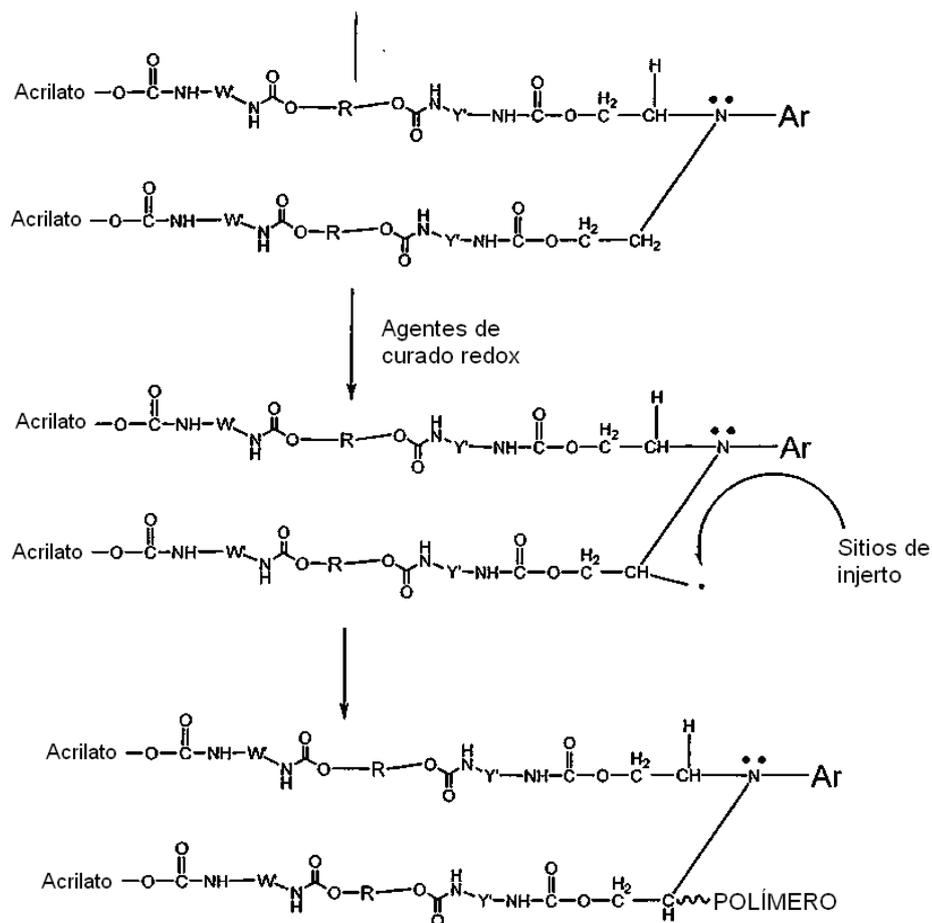
30

un uretano con funcionalidad isocianato; (2) hacer reaccionar una parte de los grupos isocianato terminales sin reaccionar del uretano con funcionalidad isocianato con al menos un acrilato que comprende al menos un grupo hidroxilo para formar un uretano acrilado.

- 5 Los uretanos acrilados de la presente invención se pueden usar en composiciones reticulables que se pueden curar por radiación y/o el uso de agentes de curado anaerobios. La concentración de estos uretanos acrilados puede variar de un 1 a un 100 por ciento en peso, o de un 30 a un 95 por ciento en peso, o de un 50 a un 95 por ciento en peso de la composición curable.
- 10 Aunque sin pretender quedar unidos a teoría alguna, se cree que el efecto del oxígeno en la inhibición del curado superficial mejora mediante los uretanos acrilados de la presente invención. El uretano acrilado de la presente invención puede incorporar, durante el fotocurado, el dirradical oxígeno a la cadena principal de polímero en crecimiento. Esto elimina la capacidad del dirradical oxígeno de terminar las cadenas de polímero en propagación e inhibir el curado de ese modo, especialmente en la superficie donde la concentración de los dirradicales oxígeno es la más elevada. La adición de los dirradicales oxígeno al grupo alquilo R de la estructura (I) anterior, se muestra en el siguiente ejemplo no limitante:



- 20 Además, aunque sin pretender quedar ligados a teoría alguna, también se cree que el efecto de incorporación de los aminodios aromáticos en los uretanos acrilados de la presente invención mejora el curado redox de estos materiales a través de reacciones de injerto en grupos alquilo de la cadena principal oligomérica, prepolimérica, o polimérica como se ilustra continuación.



Los uretanos acrilados de la presente invención se pueden curar por radiación de acuerdo con métodos convencionales de curado por radiación que incluyen, pero no se limitan a, el uso energía de luz ultravioleta y haz de electrones. Generalmente, estos uretanos acrilados se pueden usar solos o como el componente principal de la composición curable por radiación, junto con otros componentes tales como monómeros reactivos, reticuladores y fotoiniciadores. Generalmente, se puede usar cualquier monómero reactivo que sea adecuado para composiciones curables por radiación convencionales con los uretanos acrilados, por ejemplo acrilatos o metacrilatos. Algunos ejemplos no limitantes de monómeros de (met)acrilato adecuados incluyen compuestos de mono, di, o poli(met)acrilato de peso molecular relativamente bajo, cuyos ejemplos incluyen acrilato de  $\beta$ -carboxietilo, acrilato de isobornilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-decilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de tetrahydrofurfurilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de etoxietoxietilo, monoacrilato de fenilo etoxilado, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, acrilato de isooctilo, acrilato de n-butilo, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de tripropilenglicol, triacrilato de glicerol, diacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de ciclohexilo, monometacrilato de glicerol, 1,3-dimetacrilato de glicerol, metacrilato de trimetilciclohexilo, metacrilato de metiltriglicol, metacrilato de isobornilo, trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de neopentilglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, metacrilato de hidroxibutilo, metacrilato de tetrahydrofurfurilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de poli(etilenglicol), etc. En algunas realizaciones, los monómeros reactivos adecuados incluyen acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de isobornilo y mezclas de los mismos.

En algunas realizaciones, el componente de monómero reactivo es una mezcla de monómeros líquidos de éster, preferentemente ésteres de acrilato y metacrilato que tienen una viscosidad de 100-5.000 cps (100-5.000 mPa·s), preferentemente 100-4.000 cps (100-4.000 mPa·s), más preferentemente 100-2.000 cps 200-2.000 mPa·s).

La concentración de los monómeros reactivos en la composición curable por radiación puede ser de cero a un 99 por ciento en peso, o de un 5 a un 70 por ciento en peso o de un 5 a un 50 por ciento en peso.

Se pueden usar diversos promotores de adhesión en las composiciones curables por radiación de la invención, particularmente cuando el compuesto se destina como adhesivo o revestimiento. Los promotores de adhesión pueden incluir monómeros con funcionalidad ácido tales como ácido acrílico o ácido metacrílico, y promotores de adhesión de silano tales como glicidoxipropiltrimetoxisilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano, metacriloxipropiltriacetoxisilano, y acriloxipropiltrimetoxisilano, y diversos compuestos insaturados que contienen nitrógeno tales como N,N'-dimetilacrilamida, acrilolil morfolina, N-metil-N-vinil acetamida, N-vinil caprolactama, N-vinilftalimida, uracilo, y N-vinilpirrolidona. Los promotores de adhesión se pueden usar solos o en combinación. El promotor o promotores de adhesión se pueden usar en la composición adhesiva de la invención en una cantidad de aproximadamente un 0,5 % a un 30 % en peso de la composición, o de un 1 % a un 20 % en peso, o de un 2 % a un 10 % en peso.

Se pueden incluir uno o más fotoiniciadores de radicales libres en la composición curable por radiación. Los fotoiniciadores adecuados son activos en el intervalo UV/visible, aproximadamente 250-850 nm, o un segmento del mismo. Algunos ejemplos de fotoiniciadores, que inician un mecanismo de radicales libres, incluyen peróxido de benzoilo, benzofenona, acetofenona, acetofenona clorada, dialcoxiacetofenonas, dialquihidroxiacetofenonas, ésteres de dialquihidroxiacetofenona, benzoína, acetato de benzoína, ésteres de alquilo de benzoína, dimetoxibenzoína, dibencilcetona, benzoilciclohexanol y otras cetonas aromáticas, ésteres de aciloxima, óxidos de acilfosfina, acilfosfonatos, cetosulfuros, dibenzoildisulfuros, difenilditiocarbonato y óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina. Otros ejemplos de fotoiniciadores que se pueden usar en las composiciones adhesivas de la presente invención incluyen fotoiniciadores disponibles en el mercado en Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY, con los nombres comerciales IRGACURE y DAROCUR, por ejemplo IRGACURE 184 (1-hidroxiciclohexil fenil cetona), 907 (2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolino propan-1-ona), 369 (2-bencil-2-N,N-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona), 500 (la combinación de 1-hidroxi ciclohexil fenil cetona y benzofenona), 651 (2,2-dimetoxi-2-fenil acetofenona), 1700 (la combinación de óxido de bis(2,6-dimetoxi-benzoil-2,4,4-trimetil pentil fosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona) y DAROCUR 1173 (2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propano) y 4265 (la combinación de óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenil-fosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona); y los fotoiniciadores de luz visible [azul], dl-alcanforquinona e IRGACURE 784DC, o mezclas de los mismos.

En algunas realizaciones, el fotoiniciador comprende IRGACURE 2959 (1-[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propano-1-ona). En algunas realizaciones, el fotoiniciador comprende DAROCUR 4265, que consiste en un 50 % en peso de DAROCUR TPO (óxido de difenil (2,4,6-trimetilbenzoil) fosfina) y un 50 % en peso de DAROCUR 1173 (2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona), y que está disponible en el mercado en Ciba Specialty Chemicals.

Otros fotoiniciadores útiles incluyen fotoiniciadores ultravioletas, tales como 2,2-dimetoxi-2-fenil acetofenona (por ejemplo, IRGACURE 651), y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propano (por ejemplo, DAROCUR 1173) y la combinación de fotoiniciador ultravioleta/visible de óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil-2,4,4-trimetilpentil)fosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona (por ejemplo, IRGACURE 1700), así como el fotoiniciador visible bis( $\eta^5$ -2,4-ciclopentadien-1-il)-bis[2,6-difluoro-3-(1H-pirrol-1-il)fenil]titanio (por ejemplo, IRGACURE 784DC). LUCIRIN TPO, de BASF es otro fotoiniciador útil. Por lo general, los fotoiniciadores se pueden usar en una cantidad de un 0,05 a un 5 por ciento en peso, o de un 0,5 a un 5 por ciento en peso de la composición.

En algunas realizaciones alternativas, las composiciones curables de la presente invención pueden ser una composición que induce el curado anaerobio. Tal composición que induce el curado anaerobio útil en la presente invención incluye una diversidad de componentes, tales como agentes de curado, aceleradores y estabilizadores. Algunos agentes de curado habituales incluyen hidroperóxidos, por ejemplo, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de p-metano, hidroperóxido de cumeno (CHP), hidroperóxido de diisopropilbenceno, y similares. Por lo general, los agentes de curado se pueden usar en una cantidad de un 0,1 a un 10 por ciento en peso, o de un 0,5 a un 5 por ciento en peso de la composición.

Los aceleradores habituales incluyen aminas, óxidos de amina, sulfonamidas, fuentes metálicas, ácidos y/o triazinas, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N,N-dimetilaniilina, bencenosulfanimida, ciclohexilamina, trietilamina, butilamina, sacarina, N,N-dietil-p-toluidina, N,N-dimetil-o-toluidina, acetil fenilhidrazina, ácido maleico y similares. Los estabilizadores adecuados incluyen quinonas, tales como benzoquinona, naftoquinona y antraquinona, así como hidroquinona, metoxihidroquinona e hidroxitolueno butilado, así como quelantes metálicos tales como EDTA o una sal del mismo. Por la general, los aceleradores se pueden usar en una cantidad de un 0,1 a aproximadamente un 10 por ciento en peso, o de un 0,5 a un 5 por ciento en peso de la composición. Otros materiales útiles conocidos por inducir curado anaerobio incluyen los que se desvelan en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.218.305 (Kriebel), 4.180.640 (Melody), 4.287.330 (Rich) y 4.321.349 (Rich).

La composición curable puede incluir uno o más antioxidantes, por ejemplo antioxidantes fenólicos tales como IRGANOX 1010 disponible en el mercado en Ciba Specialty Chemicals. Las composiciones curables por radiación también pueden contener pequeñas cantidades de aditivos convencionales tales como pigmentos, agentes humectantes, y similares, que se emplean en las concentraciones eficaces conocidas habituales.

Las composiciones curables por radiación y/o de forma anaerobia de la presente invención se producen mediante métodos convencionales por mezcla conjunta de los componentes seleccionados. Las composiciones se pueden

aplicar a un sustrato mediante medios convencionales, incluyendo procedimientos de pulverización, cortina, almohadilla de inmersión, revestimiento con rodillos y cepillado. Las composiciones se pueden aplicar a cualquier sustrato aceptable tal como madera, metal, vidrio, tejido, papel, fibra, plástico, y similares.

5 La composición curable por radiación aplicada se puede curar mediante cualquiera de los métodos de curado por radiación actínica conocidos tales como exposición a luz ultravioleta, rayos X, partículas alfa, haz de electrones, o rayos gamma. La irradiación se puede realizar usando cualquiera de los tipos conocidos y disponibles habitualmente de equipos de curado por radiación, por ejemplo, el curado se puede realizar mediante lámparas de arco de mercurio de baja, media, o alta presión. El curado se puede llevar a cabo en aire o en una atmósfera inerte tal como nitrógeno o argón. El tiempo de exposición requerido para curar la composición varía en cierto modo dependiendo de la formulación específica, tipo y longitud de onda de radiación, flujo de energía, y espesor de película. Los expertos en la materia de la tecnología de radiación serán capaces de determinar el tiempo de curado apropiado para cualquier composición particular. Generalmente, el tiempo de curado es bastante corto, es decir, menos de 10 aproximadamente 60 segundos.

15 Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la presente invención, sin pretender reducir o apartarse de su alcance. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique explícitamente de otro modo.

### 20 Ejemplos

Las siguientes abreviaturas tienen los siguientes significados como se usan en el presente documento:

25 Bi(Oct)<sub>3</sub> significa trioctanoato de bismuto;  
 BHT significa hidroxitolueno butilado;  
 MDEA significa N-metildietanolamina;  
 MeHQ significa parametoxifenol o monometil éter hidroquinona;  
 MW significa peso molecular promedio en número;

### 30 Ejemplo A

Ejemplos Preparativos/Resinas

#### Ejemplo Preparativo 1

35 Se añadieron metacrilato de isobornilo (83,84 g), antioxidante fenólico IRGANOX 1010 disponible en el mercado en Ciba Specialty Chemicals (0,22 g), MeHQ (0,22 g), poliéster diol lineal CAPA 2085 derivado de monómero de caprolactona, terminado con grupos hidroxilo primario, y que tiene un peso molecular promedio de 830 y un índice de OH habitual de 135 mg KOH/g disponible en el mercado en Solvay Chemicals (194,27 g), diisocianato de isoforona (106,54 g), y dilaurato de dibutilestaño (0,21 g) a un matraz de resina de 500 ml sumergido en un baño de calentamiento de aceite calentado a 75 °C con agitador mecánico y manta de aire. Se observó una exoterma a 40 80 °C. Se dejó que el producto de reacción se mezclara y se enfriara a 75 °C durante 1,5 horas. Se añadió metacrilato de 2-hidroxietilo (34,55 g) y el producto se agitó durante 1 hora a 75 °C. Después de determinar el contenido de NCO por valoración, se añadieron 2,2'-(4-metilfenilimino)dietanol (18,65 g) y Bi(Oct)<sub>3</sub> (0,53 g), con el producto de reacción mantenido a 75 °C con agitación durante 8 horas. Rendimiento: 424,4 g de una resina viscosa.

#### Ejemplo Preparativo 2

50 Se añadieron metacrilato de isobornilo (312,7 g), BHT (0,13 g), MeHQ (0,13 g), bisfenol A hidrogenada (66,9 g), N-fenildietanolamina (67 g) y dilaurato de dibutilestaño (0,59 g) a un reactor de vidrio con camisa de 1 l con agitador mecánico y manta de aire. El reactor se calentó a 70 °C, y a continuación se añadió una mezcla (222,0 g) de un 80 por ciento en peso de diisocianato de 2,4 tolueno/20 por ciento en peso de diisocianato de 2,6-tolueno. La reacción se volvió exotérmica hasta 125 °C. La mezcla de reacción se enfrió a 70 °C mientras se mezclaba durante una hora. Se añadió metacrilato de hidroxipropilo (215,9 g). La reacción se volvió exotérmica hasta 83 °C. El producto se enfrió a 70 °C durante dos horas.

#### Ejemplo Preparativo 3

60 Se añadieron metacrilato de isobornilo (297,6 g), BHT (0,13 g), MEHQ (0,13 g), bisfenol A hidrogenado (91,2), N-fenildietanolamina (25,5 g) y dilaurato de dibutilestaño (0,59 g) a un reactor de vidrio con camisa de 1 l con agitador mecánico y manta de aire. El reactor se calentó a 70 °C, y a continuación se añadió diisocianato de metileno difenilo (250 g) en copos. La reacción se volvió exotérmica hasta 93 °C. La mezcla de reacción se dejó que se mezclara y enfriara a 70 °C durante una hora. Se añadió metacrilato de hidroxipropilo en tres etapas, con una adición cada 30 minutos (71,8 g, 71,8 g, 41,7 g). La reacción se volvió exotérmica hasta 109 °C. La mezcla se dejó que reaccionara y se enfriara a 70 °C durante 2,5 horas.

65

Ejemplo Preparativo 4

Se añadieron 4,8-bis(hidroxi metil)tríciclo[5.2.1,0<sup>2,6</sup>]decano (6,50 g), metacrilato de isobornilo (121,07 g), IRGANOX 1010 (0,18 g), MeHQ (0,18 g), N-fenildietanolamina (29,33 g), diisocianato de tolieno (2,4/2,6) (68,76 g), y dilaurato de dibutilestaño (0,12 g) a un matraz de resina de 500 ml sumergido en un baño de calentamiento de aceite calentado a 75 °C con agitador mecánico y manta de aire. Se observó una exoterma a 82 °C. El producto de reacción se mezcló y se enfrió a 75 °C durante una hora. Después de determinar el contenido de NCO por valoración, se añadieron politetrametileno éter glicol POLYMEG 2000 (diol lineal que tiene una cadena principal de unidades de repetición de tetrametileno conectada por uniones éter y terminada en hidroxilos primarios que tiene un peso molecular de aproximadamente 1900-2100 y un índice de hidroxilo de aproximadamente 53,0 a aproximadamente 59,0) (230,11 g) y dilaurato de dibutilestaño (0,12 g), con la reacción mantenida a 75 °C con agitación durante 3 horas. Se añadieron metacrilato de 2-hidroxietilo (23,63 g) y dilaurato de dibutilestaño (0,12 g) y la reacción se dejó en agitación durante tres horas a 75 °C. Rendimiento: 471,7 g de una resina viscosa.

Ejemplo Preparativo 5

Se añadieron 4,8-bis(hidroxi metil)tríciclo[5.2.1,0<sup>2,6</sup>]decano (49,61 g), metacrilato de isobornilo (232,22 g), IRGANOX 1010 (0,35 g), MeHQ (0,35 g), N-fenildietanolamina (22,39 g), diisocianato de tolieno (2,4/2,6) (131,20 g), y dilaurato de dibutilestaño (0,23 g) a un matraz de resina de 500 ml sumergido en un baño de calentamiento de aceite calentado a 75 °C con agitador mecánico y manta de aire. Se observó una exoterma a 82 °C. La reacción se mezcló y se enfrió a 75 °C durante una hora. Después de determinar el contenido de NCO por valoración, se añadieron POLYMEG 2000 (437,75 g) y dilaurato de dibutilestaño (0,23 g), con la reacción mantenida a 75 °C con agitación durante tres horas. Se añadieron metacrilato de 2-hidroxietilo (45,11 g) y dilaurato de dibutilestaño (0,23 g) y la reacción se dejó en agitación durante tres horas a 75 °C. Rendimiento: 904,8 g de una resina viscosa.

Ejemplo Preparativo 6

Se añadieron poli(1,6-hexanodiol)carbonato polioliol de 1000 MW terminado en hidroxilo POLY-CD 210 disponible en el mercado en Arch Chemical (222,1 g), IRGANOX 1010 (0,22 g), MeHQ (0,22 g), diacrilato de 1,6-hexanodiol (86,97 g), diisocianato de isoforona (99,72 g), y dilaurato de dibutilestaño (0,17 g) a un matraz de resina de 500 ml sumergido en un baño de calentamiento de aceite calentado a 75 °C con agitador mecánico y manta de aire. Se observó una exoterma a 80 °C. La reacción se mezcló y se enfrió a 75 °C durante 1,5 horas. Se añadió acrilato de 2-hidroxietilo (26,06 g) y la reacción se dejó la agitación durante una hora a 75 °C. Después de determinar el contenido de NCO por valoración, se añadieron N-metildietanolamina (11,40 g) y Bi(Oct)<sub>3</sub> (0,54 g), con la reacción mantenida a 75 °C con agitación durante seis horas. Rendimiento: 431,6 g de una resina viscosa de color amarillo claro.

Ejemplo Preparativo 7

Se añadieron 1,2-polibutadieno hidrogenado terminado en hidroxilo (resina HPBD) NISSO GI-1000 que tiene un peso molecular promedio en número calculado de aproximadamente 1500 y un índice de hidroxilo de aproximadamente 60-75 KOH mg/g disponible en el mercado en Nippon Soda Co Ltd. (274,48 g), IRGANOX 1010 (0,23 g), MeHQ (0,23 g), acrilato de isobornilo (92,15 g), diisocianato de isoforona (74,62 g), y dilaurato de dibutilestaño (0,18 g) a un matraz de resina de 500 ml sumergido en un baño de calentamiento de aceite calentado a 75 °C con agitador mecánico y manta de aire. Se observó una exoterma a 80 °C. La reacción se mezcló y se enfrió a 75 °C durante 1,5 horas. Se añadió acrilato de 2-hidroxietilo (19,50 g) y el producto de reacción se agitó durante una hora a 75 °C. Después de determinar el contenido de NCO por valoración, se añadieron N-metildietanolamina (8,66 g) y Bi(Oct)<sub>3</sub> (0,57 g), con la reacción mantenida a 75 °C con agitación durante tres horas. Rendimiento: 459,6 g de una resina viscosa de color amarillo claro.

Ejemplo Preparativo 8

Se añadieron NISSO GI-1000, (300,13 g), IRGANOX 1010 (0,24 g), MeHQ (0,24 g), diisocianato de 4,4'-bis(ciclohexil)metano (96,98 g), y dilaurato de dibutilestaño (0,24 g) a un matraz de resina de 500 ml sumergido en un baño de calentamiento de aceite calentado a 75 °C con agitador mecánico y manta de aire. Se observó una exoterma a 78 °C. La reacción se mezcló y se enfrió a 75 °C durante 1,5 horas. Se añadió acrilato de 2-hidroxietilo (25,59 g) y la reacción se dejó en agitación durante una hora a 75 °C. Después de determinar el contenido de NCO por valoración, se añadieron trietanolamina (6,40 g), diacrilato de 1,6-hexanodiol (47,75 g), y dilaurato de dibutilestaño (0,24 g), con la reacción mantenida a 75 °C con agitación durante cuatro horas. Rendimiento: 455,7 g de una resina viscosa.

Ejemplo Preparativo 9

Se añadieron POLY-CD 210, (230,21 g), IRGANOX 1010 (0,23 g), MeHQ (0,23 g), diacrilato de 1,6-hexanodiol (90,15 g), diisocianato de isoforona (103,36 g), y dilaurato de dibutilestaño (0,18 g) a un matraz de resina de 500 ml sumergido en un baño de calentamiento de aceite calentado a 75 °C con agitador mecánico y manta de aire. Se observó una exoterma a 80 °C. La reacción se mezcló y se enfrió a 75 °C durante 1,5 horas. Se añadió acrilato de 2-

hidroxietilo (27,02 g) y la reacción se agitó durante una hora a 75 °C. Después de determinar el contenido de NCO por valoración, se añadieron 2,2'-tiodietanol (12,12 g) y Bi(Oct)<sub>3</sub> (0,56 g), con la reacción mantenida a 75 °C con agitación durante tres horas. Rendimiento: 449,3 g de una resina viscosa incolora.

#### 5 Ejemplo Preparativo 10

Se añadieron politetrametileno éter glicol TERATHANE 1000 (una mezcla de dioles lineales en la que los grupos hidroxilo están separados por grupos de repetición de tetrametileno éter:



15 en la que n promedia 14 y que tiene un índice de hidroxilo de 107-118 disponible en el mercado en INVISTA) (229,83 g), IRGANOX 1010 (0,21 g), MeHQ (0,21 g), diisocianato de 4,4'-bis(ciclohexil)metano (124,36 g), y dilaurato de dibutylestaño (0,21 g) a un matraz de resina de 500 ml sumergido en un baño de calentamiento de aceite calentado a 75 °C con agitador mecánico y manta de aire. Se observó una exoterma a 78 °C. La reacción se mezcló y se enfrió a 75 °C durante 1,5 horas. Se añadieron acrilato de 2-hidroxietilo (17,78 g), IRGACURE 2959 (1-[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propano-1-ona) disponible en el mercado en Ciba Specialty Chemicals (33,92 g), y diacrilato de 1,6-hexanodiol (42,21 g) y la reacción se dejó en agitación durante una hora a 75 °C. Después de determinar el contenido de NCO por valoración, se añadieron trietanolamina (6,82 g) y dilaurato de dibutylestaño (0,21 g), con la reacción mantenida a 75 °C con agitación durante cuatro horas. Rendimiento: 447,0 g de una resina viscosa.

#### 20 Ejemplo Preparativo 11

25 Se añadieron TERATHANE 1000, (231,60 g), IRGANOX 1010 (0,22 g), MeHQ (0,22 g), diisocianato de 4,4'-bis(ciclohexil)metano (125,32 g), y dilaurato de dibutylestaño (0,22 g) a un matraz de resina de 500 ml sumergido en un baño de calentamiento de aceite calentado a 75 °C con agitador mecánico y manta de aire. Se observó una exoterma a 78 °C. La reacción se mezcló y se enfrió a 75 °C durante 1,5 horas. Se añadieron acrilato de 2-hidroxietilo (26,87 g), IRGACURE 2959 (17,09 g), y diacrilato de 1,6-hexanodiol (43,53 g) y la reacción se dejó en agitación durante una hora a 75 °C. Después de determinar el contenido de NCO por valoración, se añadieron trietanolamina (6,92 g) y dilaurato de dibutylestaño (0,22 g), con la reacción mantenida a 75 °C con agitación durante cuatro horas. Rendimiento: 442,6 g de una resina viscosa.

#### 35 Ejemplos de Aplicación/Ensayo

##### 35 Método de ensayo de reometría

40 Los datos de (foto)reometría se obtuvieron usando un reómetro Physica MCR301 equipado con una celda UV. El reómetro mide diversas respuestas diferentes, incluyendo módulo de cizalladura complejo ( $G^*$ ), módulo de almacenamiento ( $G'$ ), módulo de pérdida ( $G''$ ), y factor de amortiguación ( $\tan \delta = G'' / G'$ ). Cuando un material viscoelástico se somete a una vibración oscilatoria, se almacena cierta energía en el polímero, que es proporcional a la componente elástica del módulo  $G'$ , o módulo de almacenamiento, y cierta cantidad de energía se convierte en calor mediante fricción interna, o disipación viscosa de la energía, que se denomina módulo de pérdida  $G''$ . El módulo de cizalladura complejo se define como  $G^* = G' + iG''$ . La proporción de la energía de deformación perdida y almacenada, o la parte de viscosa frente a la elástica del comportamiento de deformación, se denomina factor de amortiguación y se representa mediante  $\tan \delta$ . Se pueden encontrar detalles adicionales de la terminología en la norma ASTM D-4092. Se informan generalmente dos mediciones para cada ensayo de reometría: 1) tiempo de convergencia de un polímero que se cura, definido como el tiempo requerido para alcanzar  $\tan \delta = 1,00$ ; y 2) el valor de meseta de  $G^*$ , o el valor de  $G^*$  que se supone que corresponde a un polímero completamente curado. El tiempo de convergencia indica lo rápido que la muestra se cura (es decir, cinética de curado), mientras que el módulo de meseta indican la rigidez relativa (propiedades del material) del producto final. Los ensayos de fotorreometría oscilatoria se llevaron a cabo a 25 °C en atmósfera de nitrógeno de acuerdo con la norma ASTM D-4473 a menos que se indique otra cosa. La fuente de luz usada para los estudios de curado fue un arco de mercurio de 100 W de alta presión OMNICURE Serie 1000 adquirido en EXFO Photonics Solutions, Inc. Se equipó con un filtro de paso de banda de 320 - 500 nm, EXFO n.º de catálogo P019-01040. La dosis de UV se controló mediante el ajuste del obturador o mediante el tiempo de irradiación, o ambos. El instrumento se utilizó usando placas paralelas de 25 mm en un modo de tensión controlada, con una frecuencia fija de 1 Hz y la tensión ajustada por lo general a un 1-3 % antes de curado y ajustada a un 0,02-0,05 % después del curado (basándose en las regiones viscoelásticas lineales de los materiales sin curar y curado, respectivamente). La separación entre las placas fue inicialmente 0,00 mm; durante el curado la separación se ajustó automáticamente mediante el instrumento para mantener una fuerza normal de 0 N sobre las placas independientemente de la contracción de la muestra.

##### 60 Curado superficial

65 Se llevó a cabo del ensayo de curado superficial para demostrar que la unión covalente de una amina terciaria en una cadena principal de resina por reacción con un amino alcohol puede mejorar las propiedades de curado

superficial al menos de forma tan eficaz como la adición de una amina de "molécula pequeña. Una ventaja añadida del amino alcohol unido a resina es que la transferencia de cadena a la amina durante la etapa de propagación de polimerización no reduce el peso molecular del polímero resultante, como ocurre cuando se usa una amina de molécula pequeña. Los principios se aplican de forma similar cuando la especie unida es un tiol o fosfino alcohol en lugar de una amina terciaria.

Para las muestras fotocuradas, se sometió a ensayo el curado superficial (cuando fue aplicable) por estiramiento vertical descendente de una película de 30 mil (0,76 mm) de espesor de cada muestra sobre un portaobjetos de vidrio e irradiación de la película sin cubrir en una cámara de curado Zeta 7216 equipada con una bombilla Fusion H. La intensidad de UV incidente fue 78 mW/cm<sup>2</sup>. Después de un tiempo de curado especificado (habitualmente 2-10 segundos), la superficie de la película curada se roció con carburo de silicio de tamaño de grano 80. La arenilla aplicada se cepilló ligeramente (tres veces en cada ocasión en dos direcciones ortogonales). A continuación se califica la adherencia (o curado limitado) de la superficie basándose en la cantidad de SiC que permaneció embebida en cualquier material sin curar.

Ejemplo 12: ensayo anaerobio de tuerca/tornillo con cuatro amino alcoholes unidos a resina diferentes

Se prepararon adhesivos anaerobios usando algunas de las resinas de la invención y se sometieron a ensayo en sujetadores roscados de acero desengrasados de acuerdo con la norma ASTM D-5649. Los adhesivos se formularon por adición de resinas con funcionalidad amina a la mezcla que se describe en la Tabla 1.

Tabla 1. Premezcla usada para formulaciones anaerobias

Componente	Cantidad (% en peso)
Dimetacrilato de trietilenglicol	74,66 %
Sacarina	7,79 %
PM16	3,10 %
PM17	14,45 %

*(PM16 consiste en naftoquinona en un disolvente, y PM17 contiene la sal sódica del ácido etilendiaminatetraacético (EDTA), también en un disolvente*

Las resinas funcionalizadas con amina se añadieron a la premezcla en una proporción en peso de aproximadamente 9:1 (resina:premezcla). A continuación se añadió hidroperóxido de cumeno (CHP) a la solución en la cantidad especificada en la Tabla 2, y se añadió metacrilato de laurilo para reducir la viscosidad (véase la Tabla 2). Se usó un producto comercial, Loctite 242, disponible en el mercado en Henkel Corporation, como control durante el ensayo. Los componentes de cada formulación, el peso de cada componente (gramos) y los ensayos del ensayo de resistencia al desprendimiento (de acuerdo con la norma ASTM D-5649) se dan en la Tabla 2.

Tabla 2. Formulaciones usadas para ensayo anaerobio y resultados del ensayo de sujetador roscado

Componente	Formulación n.º				Control L242
	12-1	12-2	12-3	12-4	
Resina del Ejemplo Preparativo 1	13,52	--	--	--	na
Resina del Ejemplo Preparativo 2	--	13,5	--	--	na
Resina del Ejemplo Preparativo 3	--	--	13,57	--	na
Resina del Ejemplo Preparativo 4	--	--	--	13,5	na
Premezcla (Tabla 1)	1,77	1,5	1,51	1,51	na
CHP	0,26	0,260	0,26	0,25	na
Metacrilato de laurilo	2	2,01	2	2,01	na
Resistencia al desprendimiento, 15 min (pulg*lib)	77 ± 14	86 ± 16	70 ± 11	90 ± 3	84 ± 12
Prevalece a 180°, 15 min (pulg*lib)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Resistencia al desprendimiento, 1 h (pulg*lib)	96 ± 15	81 ± 19	67 ± 11	81 ± 21	127 ± 13
Prevalece a 180°, 1 h (pulg*lib)	0,7	0,7	0,6	0,6	2,7 ± 0,9
Resistencia al desprendimiento, 24 h (pulg*lib)	258 ± 15	297 ± 29	241 ± 19	193 ± 30	196 ± 25
Prevalece a 180°, 24 h (pulg*lib)	176 ± 21	142 ± 37	169 ± 40	118 ± 12	32 ± 8

Ejemplo 13: acrílico 2K con amina unida a resina en la parte A

Se evaluaron dos resinas de uretano en bloque diferentes con N-fenildietanolamina (NPDEA) en la cadena principal en composiciones acrílicas de dos componentes (2K). La primera resina, descrita en el Ejemplo Preparativo 5, contenía un 2,43 % en peso de NPDEA. La segunda resina, descrita en el Ejemplo Preparativo 4, contenía un 6,11 % en peso de NPDEA. Las composiciones 2K se muestran en la Tabla 3. El peso de cada componente se da en gramos.

Tabla 3. Composiciones acrílicas 2K

Componente	13-1		13-2	
	Parte A	Parte B	Parte A	Parte B
Resina del Ejemplo Preparativo 5	--	--	5,045	--
Resina del Ejemplo Preparativo 4	5,06	--	--	--
Peróxido de benzoílo	--	0,31	--	0,12
Dimetacrilato de poli(etilenglicol)	--	2,77	--	2,39
Resina en bloque (sin NPDEA)	--	1,97	--	2,51
<i>Contenido neto de amina</i>	<i>3,06 % en peso</i>		<i>1,22 % en peso</i>	

Cada composición se transfirió inmediatamente después de la mezcla de las dos partes a un reómetro de placa paralela Physica MCR301, manteniendo el fondo de la placa a 15 °C. El curado de la composición se monitorizó como el aumento en el módulo de cizalladura complejo durante el tiempo. Se registró para cada composición el tiempo de convergencia, definido como el tiempo requerido para que la proporción del módulo de almacenamiento con respecto al módulo elástico alcanzara 1,00. Para la composición 13-1, el tiempo requerido para convergencia a 15 °C fue aproximadamente 86 minutos; el módulo de cizalladura complejo alcanzó la meseta después de aproximadamente seis horas para un valor de 20 MPa. Para 13-2, el tiempo requerido para la convergencia a 15 °C fue aproximadamente 600 min; el módulo de cizalladura complejo no alcanzó lo bastante la meseta después de un experimento de 25 horas, pero pareció que se aproximaba a un valor límite de aproximadamente 14 MPa.

Ejemplo 14: policarbonato con amina unida a resina - fotocurado

Se evaluaron tres composiciones basadas en policarbonato mediante fotorreometría y además se sometieron a ensayo para el curado superficial en presencia de oxígeno. El fotoiniciador usado fue DAROCUR 4265, que consiste en un 50 % en peso de DAROCUR TPO (óxido de difenil (2,4,6-trimetilbenzoil) fosfina) y un 50 % en peso de DAROCUR 1173 (2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona), y que está disponible en el mercado en Ciba Specialty Chemicals.

Composición 14-1: 99 % en peso de la resina del Ejemplo Preparativo 6 + 1 % en peso de DAROCUR 4265.

Composición 14-2 (control, sin amina): 99 % en peso del oligómero de acrilato de uretano alifático Sartomer CN2921 disponible en el mercado en Sartomer Company Inc. + 1 % en peso de DAROCUR 4265.

Composición 14-3 (control, amina libre): 96,45 % en peso de Sartomer CN2921 + 1 % en peso de DAROCUR 4265 + 2,55 % en peso de N-metildietanolamina.

Después de irradiación durante cinco segundos a 78 mW/cm<sup>2</sup>, tanto la composición 14-1 como la composición 14-3 estuvieron completamente exentas de adherencia (sin arenilla de SiC retenida). La composición 14-2 tenía la superficie adherente y retuvo casi todo el SiC. La fotorreometría se llevó a cabo usando una dosis de radiación UV de 30 segundos a 50 mW/cm<sup>2</sup>, con una purga de nitrógeno. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Datos de fotorreometría para composiciones de policarbonato

Composición	Punto de gel (s)	Módulo de cizalladura meseta (MPa)
1	4,1	14
2	5,2	14
3	2,4	15

Ejemplo 15: resina HPBD con un 1,84 % de MDEA unida - fotocurado

La resina del Ejemplo Preparativo 7 se mezcló con un 1 % en peso de DAROCUR 4265. Una película de 30 mil (0,76 mm) de espesor estirada verticalmente de forma descendente sobre un portaobjetos de vidrio estaba

completamente exenta de adherencia después de irradiarse durante 10 segundos a 78 mW/cm<sup>2</sup>. Después de solo cinco segundos a 78 mW/cm<sup>2</sup>, la superficie de la película retuvo aproximadamente un 30 % del SiC aplicado. Una película de 1 mm de espesor irradiada durante 30 segundos a 50 mW/cm<sup>2</sup> en el fotorreómetro tuvo un tiempo de convergencia de 22,7 segundos y módulo de cizalladura meseta de 7 MPa.

5

#### Ejemplo 16: NISSO / resina HPBD - de acuerdo con la invención

La resina del Ejemplo Preparativo 8 se calentó a 55 °C para ablandarse. Se añadió DAROCUR 4265 al 1 % en peso, y la composición se mezcló en una mezcladora de velocidad DAC 400FVZ. Una película de 30 mil (0,76 mm) de espesor estirada verticalmente de forma descendente sobre un portaobjetos de vidrio estaba completamente exenta de adherencia después de irradiarse durante cinco segundos a 8 mW/cm<sup>2</sup>. Una película de 1 mm de espesor irradiada durante 30 segundos a 50 mW/cm<sup>2</sup> en el fotorreómetro tuvo un tiempo de convergencia de 7,2 segundos y un módulo de cizalladura meseta de 2 MPa.

#### 15 Ejemplo 17: tiol unido a resina

La resina del Ejemplo Preparativo 9 se mezcló con un 1 % en peso de DAROCUR 4265. Con fines comparativos, también se mezcló una resina similar sin ninguna funcionalidad tiol con un 1 % en peso de DAROCUR 4265. La muestra que contenía tiol se curó con una superficie completamente exenta de adherencia después de 40 segundos a 78 mW/cm<sup>2</sup> (espesor de película de 30 mil (0,76 mm)); el control exento de tiol fue adherente y retuvo aproximadamente un 60 % del SiC aplicado en las mismas condiciones. Ambas muestras se evaluaron mediante fotorreometría usando un perfil de curado de 30 segundos a 50 mW/cm<sup>2</sup>. La muestra que contenía tiol gelificó después de 3,7 segundos y alcanzó un módulo meseta de 13 MPa. El control exento de tiol gelificó en 3,4 segundos y alcanzó un módulo meseta de 5 MPa.

25

#### Ejemplo 18: resina tanto con amina como con PI en la cadena principal - de acuerdo con la invención

Las resinas de los Ejemplo Preparativos 10 y 11 contienen tanto amina terciaria como fotoiniciador unidos covalentemente a las cadenas principales de resina. Las resinas se sometieron a ensayo puras sin ningún aditivo adicional.

30

Ambas resinas, cuando se aplicaron en forma de películas de 30 mil (0,76 mm) de espesor, se curaron completamente exentas de adherencia en dos segundos con una intensidad UV de 78 mW/cm<sup>2</sup>. Los experimentos de fotorreometría se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno usando un perfil de curado de 30 segundos a 88 mW/cm<sup>2</sup>. La resina del Ejemplo Preparativo 10 gelificó en 4,4 segundos y alcanzó un módulo de cizalladura meseta de 5 MPa. La resina del Ejemplo Preparativo 11, con un menor contenido de fotoiniciador, gelificó en 4,1 segundos y alcanzó un módulo de cizalladura meseta de 7 MPa.

35

La resina del Ejemplo Preparativo 10 se fundió en una lámina de ensayo de 5 pulgadas x 5 pulgadas x 0,075 pulgadas (12,7 cm x 12,7 cm x 0,2 cm) emparedada entre dos placas de vidrio revestidas con Mylar y se curó por irradiación durante 30 segundos por cada lado (60 segundos en total) con una intensidad UV de aproximadamente 175 mW/cm<sup>2</sup>. Se presionaron seis especies de tensión de mancuerna desde la lámina de ensayo curada y se evaluaron para resistencia a la tracción de acuerdo con la norma ASTM D-412. La resistencia a la tracción de la película en la ruptura fue 13 ± 0,5 MPa, y la elongación en la ruptura fue de un 75 ± 2 %.

45

#### Ejemplo B:

##### Ejemplo Preparativo B

Se añadieron metacrilato de isobornilo (77,70 g), IRGANOX 1010 (0,20 g), MeHQ (0,20 g), poliéster diol lineal CAPA 2085 terminado con grupos hidroxilo primario (180,03 g), diisocianato de isofozona (98,73 g), y dilaurato de dibutilestano (0,19 g) a un matraz de resina de 500 ml sumergido en un baño de calentamiento de aceite calentado a 75 °C con agitador mecánico y manta de aire. Se observó una exoterma a 80 °C. La reacción se dejó en agitación y se enfrió a 75 °C durante 1,5 horas. Se añadió metacrilato de 2-hidroxietilo (32,02 g) y el producto de reacción se agitó durante una hora a 75 °C. Después de determinar el contenido de NCO por valoración, se añadieron N-fenildietanolamina (16,38 g) y Bi(Oct)<sub>3</sub> (0,49 g), con la reacción mantenida a 75 °C con agitación durante cuatro horas. Rendimiento: 392,1 g de una resina viscosa.

55

#### Ejemplo 19

60

Se preparó una composición 2K con una parte A que consistía en 5,06 g de la resina del Ejemplo Preparativo B y una parte B que comprendía una solución de 0,20 g de peróxido de benzoílo LUPEROX A98 (disponible en el mercado en Atofma Chemicals) en 4,83 g de dimetacrilato de polietilenglicol 200 BISOMER PEG200DMA (disponible en el mercado en Cognis). Las dos partes se mezclaron de un modo tal que las funcionalidades BPO y NPDEA estuvieron presentes cada una en la mezcla final en aproximadamente un 2,02 % en peso. La mezcla resultante se transfirió rápidamente a un reómetro Physica MCR301 mantenido a 15 °C, y se monitorizó su polimerización como

65

el aumento en el módulo de cizalladura complejo durante el tiempo.

La amina unida a polímero ("amina unida") proporcionó un período de inhibición (es decir, tiempo de trabajo) de al menos tres minutos, seguido de un aumento más gradual en el módulo hasta que se alcanzó el valor de meseta (aproximadamente 33 minutos después de la mezcla).

### Ejemplo C

#### Ejemplo Preparativo C

Se añadieron acrilato de isobornilo (76,58 g), CAPA 2085 (181,07 g), diisocianato de isoforona (99,31 g), y dilaurato de dibutylestano (0,15 g) a un matraz de resina de 500 ml sumergido en un baño de calentamiento de aceite calentado a 75 °C con agitador mecánico y manta de aire. Se observó una exoterma a 80 °C. La reacción se dejó que se mezclara y se enfriara a 75 °C durante 1,5 horas. Se añadió acrilato de 2-hidroxietilo (25,96 g) y el producto de reacción se agitó durante una hora a 75 °C. Después de determinar el contenido de NCO por valoración, se añadieron N-fenildietanolamina (18,61 g) y Bi(Oct)<sub>3</sub> (0,49 g), con la reacción mantenida a 75 °C con agitación durante cuatro horas. Rendimiento: 388,2 g de una resina viscosa.

Se prepararon tres composiciones sensibles a luz visible usando alcanforquinona como fotoiniciador. La resina del Ejemplo Preparativo C se usó en una composición para evaluar la eficacia de la amina unida a resina como coiniador con alcanforquinona. Con fines comparativos, se usó una resina basada en CAPA 2085, similar a la que se describe en el Ejemplo Preparativo C anterior pero sin NPDEA ni ninguna otra funcionalidad amina, para preparar dos composiciones de control.

Composición C-1 (amina unida): a 17,9 g de la resina del Ejemplo Preparativo C se añadieron 0,20 g de alcanforquinona (Aldrich) y 1,98 g de N,N-dimetilacrilamida (DMAA, Aceto Corporation).

Composición C-2 (sin amina): a 17,8 g de la resina de control se añadieron 0,20 g de alcanforquinona y 2,00 g de N,N-dimetilacrilamida.

Composición C-3 (amina libre): a 17,0 g de la resina de control se añadieron 0,20 g de alcanforquinona, 1,98 g de N,N-dimetilacrilamida, y 0,84 g de N-fenildietanolamina (NPDEA).

Para estudiar la sensibilidad a la luz visible, la fuente de UV del fotorreómetro se equipó con un filtro de paso de banda (n.º de catálogo 03FCG459 de Melles Griot). La luz filtrada emitió un pico individual centrado cerca de 450 nm, con un ancho de pico a semialtura de aproximadamente 15 nm. Cada muestra se irradió durante 30 segundos a 50 mW/cm<sup>2</sup>. La luz emitida tenía una irradiancia eficaz de 21 mW/cm<sup>2</sup>. Los resultados del reómetro se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Resultados del fotorreómetro para composiciones curadas por luz visible

Composición	Meseta de punto de gel (s)	Módulo de cizalladura (MPa)
C-1 (amina unida)	7	6
C-2 (sin amina)	13	0,2
C-3 (amina libre)	21	0,005

Como se muestra en la Figura 1, los datos del reómetro indicaron que la amina unida se curó más rápido que los dos controles y dio un material más rígido.

### Ejemplo D

#### Ejemplo Preparativo D1 (Control)

Se añadieron Terathane 1000, (168,67 g), IRGANOX 1010 (0,15 g), MeHQ (0,15 g), diisocianato de 4,4'-bis(ciclohexil)metano (91,27 g), y dilaurato de dibutylestano (0,14 g) a un matraz de resina de 500 ml sumergido en un baño de calentamiento de aceite calentado a 75 °C con agitador mecánico y manta de aire. Se observó una exoterma a 78 °C. La reacción se dejó que se mezclara y se enfriara a 75 °C durante 1,5 horas. Se añadió acrilato de 2-hidroxietilo (24,08 g) y la reacción se dejó en agitación durante una hora a 75 °C. Después de determinar el contenido de NCO por valoración, se añadieron trimetilolpropano (5,43 g), octoato de bismuto (0,29 g), y acrilato de 2-(2-etoxi)etoxietilo (15,30 g), con la reacción mantenida a 75 °C con agitación durante ocho horas. Rendimiento: 294,8 g de una resina viscosa.

La resina producto (36,50 g) y N,N-dimetilacrilamida (11,50 g) se agitaron usando una cuchilla de alta cizalladura durante 30 minutos, produciendo una solución casi incolora.

Ejemplo Preparativo D2 - de acuerdo con la invención

5 Se añadieron TERATHANE 1000, (170,24 g), IRGANOX 1010 (0,15 g), MeHQ (0,15 g), diisocianato de 4,4'-bis(ciclohexil)metano (92,12 g), y dilaurato de dibutilestano (0,15 g) a un matraz de resina de 500 ml sumergido en un baño de calentamiento de aceite calentado a 75 °C con agitador mecánico y manta de aire. Se observó una exoterma a 78 °C. La reacción se dejó que se mezclara y se enfriara a 75 °C durante 1,5 horas. Se añadió acrilato de 2-hidroxietilo (24,31 g) y el producto de reacción se agitó durante una hora a 75 °C. Después de determinar el contenido de NCO por valoración, se añadieron trietanolamina (6,22 g) y acrilato de 2-(2-etoxi)etoxietilo (25,55 g), con la reacción mantenida a 75 °C con agitación durante ocho horas. Rendimiento: 307,2 g de una resina viscosa de color amarillo claro.

La resina producto (35,34 g), acrilato de 2-(2-etoxi)etoxietilo (1,15 g), y N,N-dimetilacrilamida (11,50 g) se agitaron usando una cuchilla de alta cizalladura durante 30 minutos, para producir una solución casi incolora.

15 Composición D-1 (control): se mezclaron 0,410 g de DAROCUR 4265 en 19,62 g de la solución de resina/DMA del Ejemplo Preparativo D1.

20 Composición D-2 (amina terciaria en cadena principal): se mezclaron 0,413 g de DAROCUR 4265 en 19,59 g de la solución de resina/DMA del Ejemplo Preparativo D2.

25 Se estiraron verticalmente de forma descendente películas de treinta mil (0,76 mm) de espesor en portaobjetos de vidrio de las Composiciones D-1 y D-2. Las películas se irradiaron durante dos segundos a 78 mW/cm<sup>2</sup> usando una bombilla Fusion H, y a continuación se espolvorearon con carburo de silicio de tamaño de partícula 80. La composición D-2 dio una superficie completamente exenta de adhesión, sin retener SiC, mientras que la composición D-1 permaneció adherente, reteniendo aproximadamente un 80 % del SiC aplicado.

30 Las dos composiciones se fundieron cada una en una lámina de ensayo 5 pulgadas x 5 pulgadas x 0,020 pulgadas (12,7 cm x 12,7 cm x 0,051 cm) emparedadas entre dos placas de vidrio revestidas con Mylar. Las láminas de ensayo se curaron por irradiación durante 30 segundos por lado (60 segundos en total) con una intensidad UV de aproximadamente 175 mW/cm<sup>2</sup>. Se presionaron seis especies de tensión de mancuerna de cada lámina de ensayo curada y se evaluaron para resistencia a la tracción de acuerdo con la norma ASTM D-412. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

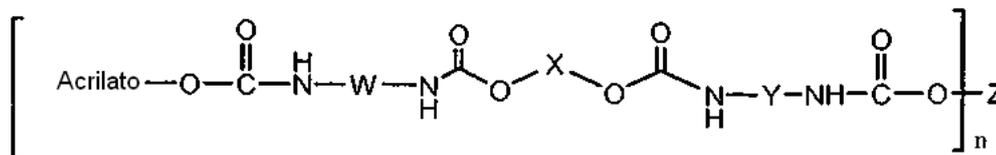
35 Se llevó a cabo la fotorreometría, irradiando las muestras durante 30 segundos con una intensidad de 50 mW/cm<sup>2</sup> en atmósfera de nitrógeno usando una lámpara de mercurio de alta presión. Los resultados se muestran en la Fig. 2 y la Tabla 6.

Tabla 6. Resultados de tracción y fotorreómetro para resinas basadas en Terathane 1000

Composición	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación en la ruptura (%)	Tiempo de gel (s)	Módulo de cizalladura meseta (MPa)
D-1 control	18,8 ± 2,1	114 ± 7	4,1	9,4
D-2 con amina unida	20,8 ± 2,6	134 ± 4	4,0	10,1

REIVINDICACIONES

1. Un uretano acrilado representado por la estructura:



5 en la que n es 3; Acrilato es un grupo que contiene acrilato o un grupo que contiene metacrilato; W e Y son cada uno los restos de poliisocianatos seleccionados independientemente; X es el resto de un compuesto de alcohol que comprende al menos dos grupos hidroxilo; y Z es el resto de un compuesto de alcohol que comprende al menos tres grupos hidroxilo que se selecciona entre el grupo que consiste en amino alcoholes, tioéter alcoholes, fosfina alcoholes y mezclas de los mismos.

10 2. El uretano acrilado de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende el producto de reacción de un oligómero de poli(THF) difuncional, 4,4'-metilen-bis-(isocianato de ciclohexilo), acrilato de 2-hidroxietilo y trietanolamina.

15 3. Una composición que comprende el uretano acrilado de acuerdo con la reivindicación 1 y al menos un componente de curado anaerobio.

20 4. La composición de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el componente de curado anaerobio es un hidroperóxido seleccionado entre el grupo que consiste en hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de p-metano, hidroperóxido de cumeno (CHP), hidroperóxido de diisopropilbenceno y mezclas de los mismos.

5. Una composición que comprende el uretano acrilado de acuerdo con la reivindicación 1 y al menos un acelerador.

25 6. La composición de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el acelerador se selecciona entre el grupo que consiste en aminas, óxidos de amina, sulfonamidas, fuentes metálicas, ácidos y mezclas de los mismos.

30 7. Una composición que comprende el uretano acrilado de acuerdo con la reivindicación 1 y al menos un estabilizador.

8. Una composición curable por radiación que comprende:

- (1) el uretano acrilado de acuerdo con la reivindicación 1; y
- (2) al menos un monómero reactivo.

35 9. Una composición de polímero reticulado obtenida por exposición de la composición de la reivindicación 8 a radiación.

Fig. 1  
de Jacobine et al.  
LC-608

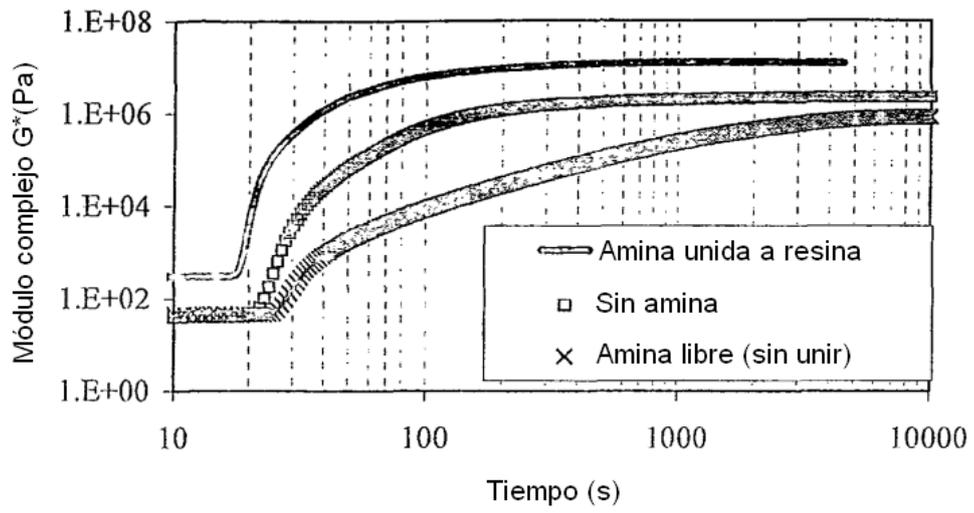


Fig. 2  
de Jacobine et al.  
LC-608

