

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 472**

51 Int. Cl.:
C07D 263/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2010 PCT/GB2010/000441**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.09.2010 WO10103281**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2010 E 10708581 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2406239**

54 Título: **Compuesto de carbamato cíclico útil en composiciones curables con energía**

30 Prioridad:
13.03.2009 US 159930 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.03.2017

73 Titular/es:
**SUN CHEMICAL B.V. (100.0%)
Leeuwendseweg 3
1382 LV Weesp, NL**

72 Inventor/es:
**HERLIHY, SHAUN y
ROWATT, BRIAN**

74 Agente/Representante:
SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 605 472 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

Compuesto de carbamato cíclico útil en composiciones curables con energía

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones curables con energía, por ejemplo tintas, recubrimientos y adhesivos curables con energía, y a materiales de carbamato cíclicos útiles en tales composiciones y a métodos de preparación de tales materiales de carbamato cíclico.

10

Antecedentes

La patente estadounidense 2.818.362 (American Cyanamid Co.) describe la síntesis de un nuevo monómero de vinilo, *N*-vinil-2-oxazolidinona. También se describen productos de polimerización preparados a partir del nuevo monómero. Los polímeros se han usado en composiciones de moldeo o como adhesivos en la producción de dispositivos ópticos.

La patente estadounidense 2.905.690 (The Dow Chemical Company) describe la síntesis de compuestos de *N*-vinil-*X*-alquioxazolidinona usando un procedimiento de alta temperatura y alta presión (autoclave). También describe la polimerización de estos materiales para producir homopolímeros y copolímeros usando diversos comonómeros. Se notifica que los materiales se usan en tintes para la industria textil.

La patente estadounidense 3.268.485 (The Dow Chemical Company) describe la preparación de homopolímeros y copolímeros de acrilatos/metacrilatos de 3-(2-hidroxietil)-5-metil-2-oxazolidinona usando iniciadores azo o peroxi.

La patente estadounidense 4.639.472 (The Dow Chemical Company) describe el uso de *N*-viniloxazolidinonas como diluyentes reactivos en recubrimientos curables por radiación. Los recubrimientos producidos son altamente permeables al oxígeno, tienen buenas propiedades de curado y tienen buenas propiedades físicas y de resistencia.

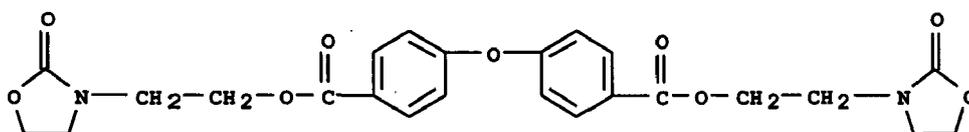
La patente estadounidense 4.933.462 (The Dow Chemical Company) describe la síntesis de 3-(2-hidroxietil)-2-oxazolidinonas usando un procedimiento anhidro, libre de catalizador novedoso para producir productos altamente puros con alto rendimiento.

C.Decker y K.Moussa, Makromol. Chem., 189, 2381-2394 (1988) describen un método basado en espectroscopía IR que se ha desarrollado para seguir las fotopolimerizaciones en tiempo real. El método se ha usado para observar la eficacia del fotoiniciador, la reactividad de los monómeros, la intensidad de luz, el grosor de película y la inhibición por oxígeno. Se han investigado diversos materiales funcionales de acrilato como diluyentes de acrilato reactivos en una resina fotopolimerizable y la dependencia de la velocidad de polimerización y el grado último de conversión sobre el tipo de monómero de diluyente estudiado. Se encontró que un nuevo material funcional de monoacrilato de oxazolidinona, Acticrilo CL 959 (acrilato de *N*-(2-acrililoxietil)), desarrollado por SNPE, era el diluyente de acrilato reactivo más eficaz de los sometidos a prueba.

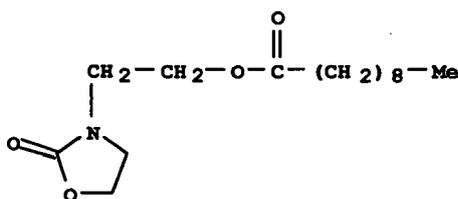
C.Decker y Khalil Moussa, Journal of Coatings Technology, 65(819), 49-57 (1993) describe la eficacia de monómeros acrílicos y fotoiniciadores recién desarrollados usando técnicas de espectroscopía en tiempo real para seguir los perfiles cinéticos de diversas fotopolimerizaciones. Algunos de los nuevos monómeros se describen como altamente reactivos, conduciendo a propiedades mecánicas notables tales como dureza, resistencia al rayado, flexibilidad y resistencia al impacto. El monómero *N*-(2-acrililoxietil)oxazolidinona (Acticrilo CL-959 (SNPE)) se ha notificado en el presente documento como uno de estos materiales altamente reactivos. Lewis acid-catalyzed Michael addition reactions of *N*-Boc-2-silyloxy pyrroles to 3-acryloyl-2-oxazolidinone, Suga, Hiroyuki; Takemoto, Haruka; Kakehi, Akikazu, Heterocycles (2007), 71(2), 361-371 describe la adición de Michael catalizada por ácido de Lewis de siloxipirroles a acrililoxazolidinona. Era necesaria una adición lenta del 2-sililoxipirrol a -25°C para obtener buenos rendimientos (77-80%).

Los compuestos conocidos que comprenden compuestos de anillo de oxazolidinona incluyen:

55 número de registro CAS: 1030799-93-9



60 número de registro CAS: 128276-03-9



Fórmula: C₁₅H₂₇NO₄

5 Nombre de índice de CA: éster 2-(2-oxo-3-oxazolidinil)etílico del ácido decanoico

La patente estadounidense 7.105.646 B2 (Sun Chemical Corporation) describe compuestos de mono- y bis-azohidrazona que comprenden un anillo de pirrolinona para su uso como pigmentos.

10 El documento EP 1854729 (Chugai Pharmaceutical Co. Ltd) da a conocer compuestos en los que un grupo carbamato cíclico de oxazolidinona se une en la posición 5 del anillo de oxazolidinona a la parte de éster de un grupo 3-aminopropionato por medio de un grupo metileno.

15 El documento WO 2006/104356 (LG Life Sciences Ltd) describe compuestos en los que el átomo de nitrógeno de un grupo oxazolidinona se une por medio de un grupo metileno a carbono β en un 3-aminopropionato.

El documento WO 2005/058886 (Dong A Pharm Co Ltd) da a conocer compuestos en los que se unen oxazolidinonas en la posición 5 a la posición de éster de grupos 3-aminopropionato por medio de un metileno.

20 A mild method for the alcoholysis of beta-lactams, Palomo *et al*, Tetrahedron Letters (1995) 36(49), 9027-9030 da a conocer compuestos en los que el átomo de nitrógeno de una oxazolidinona se une directamente al carbono α de un 3-aminopropionato.

25 Asymmetric three and [2+1]-component conjugate addition reactions for the stereoselective synthesis of polysubstituted piperidinones, Davies, Stephen G.; Roberts, Paul M.; Smith, Andrew D., Organic & Bimolecular Chemistry (2007), 5(9), 1405-1415 da a conocer compuestos en los que el átomo de nitrógeno de una oxazolidinona se une al carbono α de un 3-aminopropionato por medio de un ligador de -CH(Ph)CH₂C(O)-.

30 Los documentos WO 95/14684 (Upjohn Co) y WO 2004/078753 (Astrazeneca AB) dan a conocer compuestos en los que el átomo de nitrógeno de una oxazolidinona se une por medio de un grupo que incluye un anillo de fenilo a un 3-aminopropionato.

35 Recubrimientos, tintas y adhesivos basados en materiales de partida funcionales de acrilato pueden curarse en un proceso de curado por medio de un mecanismo de polimerización por radicales libres. Lo más a menudo este proceso se inicia mediante irradiación con radiación actínica, tal como luz UV (ultravioleta), con fotoiniciadores presentes en la formulación para absorber la radiación y generar la especie iniciadora de radicales libres. Alternativamente, el proceso puede iniciarse mediante irradiación con radiación de haz de electrones (EB). Se sabe bien que el proceso de curado se inhibe por oxígeno atmosférico de manera que se requieren medidas de control para reducir el efecto de la inhibición por oxígeno y permitir un buen curado, particularmente en la superficie. Un método es usar un manto de nitrógeno, pero esto es técnicamente complejo y caro. El enfoque más habitual es usar una combinación de tipos de fotoiniciador y sinergistas de amina en la formulación.

45 Los expertos en la técnica conocen bien que los fotoiniciadores de radicales libres pertenecen a dos categorías; tipos de abstracción de hidrógeno y escisión. Cuando están en un estado excitado tras la irradiación, los fotoiniciadores de escisión experimentan escisión homolítica para formar dos fracciones de radicales. Los fotoiniciadores de escisión típicos incluyen fotoiniciadores de arilcetona y óxido de fosfina. Los fotoiniciadores de escisión son en términos generales más reactivos, pero proporcionan un curado de superficie peor debido a la inhibición por oxígeno, particularmente en el caso de fotoiniciadores de escisión de tipo óxido de fosfina. Los fotoiniciadores de abstracción de hidrógeno extraen normalmente un átomo de hidrógeno de una molécula donadora tal como un sinergista de amina para formar un radical inactivo y un radical donador que puede iniciar reacciones por radicales. Los fotoiniciadores de abstracción de hidrógeno típicos incluyen benzofenonas y tioantonas que forman radicales inactivos estabilizados por abstracción de hidrógeno. Los tipos de abstracción de hidrógeno solo funcionan eficazmente en presencia de donadores de hidrógeno, tales como sinergistas de amina, pero este mecanismo los hace particularmente buenos combatiendo la inhibición por oxígeno en la superficie.

55 Fotoiniciadores de escisión de tipo óxido de fosfina son particularmente adecuados para su uso en composiciones curables con energía que se curan usando radiación UV generada mediante una fuente de LED (diodo emisor de luz) ya que absorben, y se excitan, mediante luz en el intervalo de frecuencia emitido por los LED. Fotoiniciadores de escisión de tipo óxido de fosfina también son particularmente adecuados para su uso en composiciones de tinta

blanca y recubrimiento transparente ya que normalmente no alteran el color de la composición curada y no “producen amarilleamiento”.

Sumario de la invención

5 Los materiales que son el sujeto de esta invención son compuestos funcionales de carbamato cíclico novedosos preparados mediante la reacción de un compuesto de carbamato cíclico que contienen un grupo funcional (met)acrilato, tal como *N*-(2-acriloiloxietil)oxazolidinona, con materiales de amina alifática. Esta nueva clase de
10 materiales combate la inhibición por oxígeno mediante un mecanismo de eliminación de oxígeno en vez de uno de abstracción de hidrógeno y son significativamente más eficaces al hacer eso con los fotoiniciadores de tipo escisión más reactivos, particularmente el tipo óxido de fosfina. Esto permite al formulador lograr una velocidad de curado potenciada y una inhibición por oxígeno reducida sin requerir el uso de fotoiniciadores de abstracción de hidrógeno en la formulación.

15 En un primer aspecto, la invención proporciona un compuesto de carbamato cíclico, que contiene un sistema de anillos de carbamato cíclico de 5 a 7 miembros unido por medio de un grupo alquileo o poliéter a un grupo 3-aminopropionato o grupo 3-amino-2-metilpropionato, en el que el átomo de nitrógeno del carbamato cíclico se une al grupo alquileo o poliéter, siendo dicho compuesto de carbamato cíclico el producto de reacción de adición de Michael de una amina alifática y un carbamato cíclico que tiene un grupo funcional (met)acrilato y un sistema de
20 anillos de carbamato cíclico de 5 a 7 miembros.

En un segundo aspecto, la invención proporciona un método de preparación de un compuesto de carbamato cíclico para su uso en una composición curable con energía tal como se define en la reivindicación 12, que comprende la
25 etapa de hacer reaccionar (i) un acrilato de carbamato cíclico y un anillo de carbamato cíclico de 5 a 7 miembros, con (ii) una amina alifática y, opcionalmente, (iii) un acrilato multifuncional. El compuesto de carbamato cíclico del primer aspecto de la invención puede ser, por ejemplo, el producto de reacción del segundo aspecto de la invención.

Preferiblemente, el compuesto de carbamato cíclico del primer aspecto de la invención es para su uso en una
30 composición curable con energía.

En un tercer aspecto, la invención proporciona una composición curable con energía que comprende un compuesto de carbamato cíclico del primer aspecto de la invención o un compuesto de carbamato cíclico producido en el
35 método del segundo aspecto de la invención.

La composición curable con energía del tercer aspecto de la invención puede prepararse, por ejemplo, mediante un
40 método que comprende las etapas de: proporcionar un compuesto de carbamato cíclico del primer aspecto de la invención, y luego combinar el compuesto de carbamato cíclico con al menos un monómero de acrilato y/o oligómeros y, opcionalmente, un fotoiniciador.

En un cuarto aspecto, la invención proporciona el uso de un compuesto de carbamato cíclico tal como se describe
45 en el presente documento, por ejemplo el compuesto de carbamato cíclico de los aspectos primero o tercero de la invención y/o el compuesto producido en el segundo aspecto de la invención, como eliminador de oxígeno en una composición curable con energía, tal como la composición curable con energía del tercer aspecto de la invención.

En un quinto aspecto, la invención proporciona un método de recubrimiento o impresión de un sustrato que
50 comprende las etapas de aplicar una composición curable con energía del cuarto aspecto de la invención al sustrato y curar la composición.

En un sexto aspecto, la invención proporciona un artículo recubierto o impreso que comprende una combinación de
55 un sustrato y un recubrimiento curado o imagen impresa que comprende el compuesto de carbamato cíclico del primer aspecto de la invención y/o un artículo recubierto o impreso que comprende una combinación de un sustrato y la composición curable con energía del tercer aspecto de la invención. El artículo recubierto o impreso del sexto aspecto de la invención puede prepararse, por ejemplo, según el método del quinto aspecto de la invención.

El compuesto de carbamato cíclico del primer aspecto de la invención puede usarse en un método de adhesión de
60 un primer artículo a un segundo artículo que comprende las etapas de aplicar una capa de la composición curable con energía del tercer aspecto de la invención al primer artículo, poner en contacto la capa con el segundo artículo y curar la composición.

Puede usarse una capa de adhesivo que comprende el compuesto de carbamato cíclico del primer aspecto de la
65 invención y/o una capa de la composición curable con energía del cuarto aspecto de la invención, para adherir un primer artículo a un segundo artículo.

Ventajosamente, los compuestos derivados de oxazolidinona y otros compuestos de carbamato cíclico descritos en
el presente documento son útiles como materiales de refuerzo del curado, potenciando la velocidad y/o el grado de
curado, actuando como agentes eliminadores de oxígeno, que disminuyen la inhibición por oxígeno del curado de

composiciones curables con energía.

Se ha encontrado que composiciones curables con energía que comprenden el compuesto de la invención y fotoiniciadores de tipo escisión, incluyendo fotoiniciadores de óxido de fosfina, tienen niveles aceptables de curado, incluyendo niveles aceptables de curado en la superficie.

Los compuestos dados a conocer son compuestos novedosos y representan una nueva clase de compuesto para su uso en composiciones curables con energía. Preferiblemente, las composiciones curables con energía son composiciones curables con radiación tales como composiciones que pueden curarse usando radiación actínica, tal como UV o de EB. El uso de algunos derivados de oxazolidinona se ha descrito anteriormente pero ninguno que se base en productos de adición de Michael de compuestos de amina alifática y un acrilato de carbamato cíclico, tal como un acrilato de oxazolidinona.

Descripción detallada de la invención

El término “curable con energía” se refiere a una composición que puede curarse con la exposición a radiación electromagnética, tal como luz, especialmente luz UV, o radiación de haz de electrones (EB). La exposición a la radiación normalmente, pero no exclusivamente, inicia una reacción de polimerización, tal como una reacción en cadena de polimerización mediada por radicales libres. Para evitar dudas, composiciones a base de disolvente en las que el curado se logra principalmente a través de la eliminación de un disolvente, por ejemplo mediante evaporación, incluyendo composiciones a base de disolvente para las que puede usarse radiación, tal como calor, para acelerar la eliminación del disolvente, no son composiciones “curables por energía” de la presente invención. Preferiblemente, la composición curable con energía de la invención es una composición curable mediante radiación UV o de EB.

El término “carbamato cíclico” se refiere a un sistema de anillos monocíclico que incluye un grupo funcional carbamato (-O-C(O)-NR-), alternativamente conocido como grupo uretano N-sustituido, dentro del anillo.

Los términos “alquileo” y “grupo Alquileo” tal como se usan en el presente documento se refieren a un radical alquilo divalente saturado. A menos que se especifique otra cosa, un grupo Alquileo puede ser de cadena lineal o ramificada. Normalmente, un grupo Alquileo incluirá una cadena C₁-C₈, opcionalmente sustituida con grupos de ramificación de alquilo C₁-C₄, por ejemplo metilo. Un grupo isopropileno es un ejemplo de una cadena C₂ con una ramificación de metilo.

Los términos “poliéter” y “grupo poliéter” se refieren a un grupo con al menos dos unidades alcoxilo de repetición, por ejemplo 3 o más, tales como 4 o más unidades alcoxilo de dos repeticiones. Normalmente, un poliéter incluirá de desde 2 hasta 10 unidades alcoxilo C₁-C₈ de repetición, por ejemplo desde 2 hasta 10 unidades alcoxilo C₁-C₄ de repetición, opcionalmente sustituidas con unidades alquilo C₁-C₄, por ejemplo metilo. Un grupo de unión poliéter es un radical de poliéter divalente que se une en cualquier extremo a otro resto químico.

El término “(met)acrilato” se refiere a grupos acrilato, grupos metacrilato y mezclas de los mismos.

Un grupo que “puede curarse en una reacción de curado por radicales libres” es un grupo que puede formar un nuevo enlace químico con un monómero u oligómeros curables por radicales libres en una reacción de polimerización por radicales libres. Los ejemplos de tales grupos incluyen grupos etilénicamente insaturados tales como grupos vinilo y acrilato.

El átomo de nitrógeno del grupo 3-aminopropionato o grupo 3-amino-2-metilpropionato del primer aspecto de la invención se une ventajosamente a al menos un grupo alifático tal como grupo alquilo, cicloalquilo, poliéter o polipropilenglicol. El grupo 3-aminopropionato puede derivarse, por ejemplo, de la reacción de un grupo funcional acrilato con una amina alifática. El grupo 3-amino-2-metilpropionato puede derivarse, por ejemplo, de la reacción de un grupo funcional metacrilato con una amina alifática.

Las aminas alifáticas adecuadas para su uso en la preparación de los compuestos de carbamato cíclicos de la invención incluyen al menos un grupo amina primaria o secundaria. La amina de la invención puede incluir, por ejemplo, grupo amina tanto primaria como secundaria. En una realización, la amina alifática comprende al menos dos enlaces N-H reactivos. Los enlaces N-H reactivos pueden experimentar ventajosamente reacciones de adición de Michael con acrilatos. Ejemplos de aminas alifáticas que incluyen dos enlaces N-H reactivos son aminas alifáticas que incluyen dos grupos amina secundaria, tales como piperazina, o aminas alifáticas que incluyen un grupo amina primaria, tal como propilamina. En un aspecto de la invención, la amina alifática puede incluir más de dos enlaces N-H reactivos, tales como cuatro enlaces N-H reactivos. Los ejemplos de aminas alifáticas que incluyen cuatro enlaces N-H reactivos incluyen aminas alifáticas que tienen dos grupos amina primaria tales como etilendiamina.

Preferiblemente, la amina alifática de la que se deriva el 3-aminopropionato o el 3-amino-2-metilpropionato del primer aspecto de la invención, o la amina alifática del segundo aspecto de la invención, es una diamina. Preferiblemente, la diamina incluye dos grupos funcionales amina cada uno seleccionado individualmente de grupos

amina primaria o secundaria. El grupo alifático de la amina alifática es, por ejemplo un alquilo, cicloalquilo, poliéter o polipropilenglicol. En una realización, la amina alifática es una diamina en la que los dos grupos funcionales amina (grupos funcionales amina o bien primaria o bien alifática) se unen mediante una cadena alifática. En otra realización, la amina alifática es una diamina cíclica en la que dos grupos funcionales amina secundaria se unen mediante dos cadenas alifáticas. Los ejemplos de aminas alifáticas adecuadas incluyen las poliéter diaminas Jeffamine™ (disponibles de Huntsman), etilendiamina y piperazina.

El compuesto del primer aspecto de la invención comprende ventajosamente un grupo funcional que puede curarse en una reacción de curado por radicales libres. En una realización, el grupo funcional que puede curarse en una reacción de curado por radicales libres es un grupo etilénicamente insaturado. Grupos etilénicamente insaturados tales como grupos vinilo, grupos acrilato y grupos metacrilato forman ventajosamente enlaces para reticularse con otros grupos etilénicamente insaturados en reacciones de polimerización mediadas por radicales libres. Alternativamente, el grupo funcional que puede reticularse en una reacción de curado por radicales libres es el residuo de un polímero funcional de poliol, epoxi o uretano. Preferiblemente, el grupo funcional que puede curarse en una reacción de curado por radicales libres es un grupo acrilato.

En una realización, el compuesto de carbamato cíclico del primer aspecto de la invención comprende al menos un grupo funcional acrilato. Un compuesto de carbamato cíclico que comprende un grupo funcional acrilato puede ser, por ejemplo, el producto de reacción de una amina alifática y un carbamato cíclico que tiene un grupo funcional acrilato en presencia de un compuesto multifuncional de acrilato. Los ejemplos de compuestos multifuncionales de acrilato adecuados incluyen acrilatos di, tri, tetrafuncionales o superiores, tales como diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDA) y triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA). En una realización, el compuesto de la invención comprende una unidad derivada de un grupo multifuncional acrilato. El compuesto del tercer aspecto de la invención es ventajosamente el producto de reacción de una amina alifática con un carbamato cíclico que tiene tanto un grupo funcional (met)acrilato como un sistema de anillos de carbamato cíclico de 5 a 7 miembros y también con un acrilato multifuncional. Como tal, el compuesto del tercer aspecto de la invención incluye ventajosamente al menos un grupo funcional acrilato (como aún sin reaccionar).

En una realización el método del segundo aspecto de la invención comprende la etapa de hacer reaccionar (i) un carbamato cíclico que tiene un grupo funcional (met)acrilato y un anillo de carbamato cíclico de 5 a 7 miembros con (ii) una amina alifática, y con (iii), un acrilato multifuncional. En una realización, el compuesto de carbamato cíclico se prepara haciendo reaccionar el compuesto de carbamato cíclico que tiene un grupo funcional acrilato, con la amina alifática, en presencia de un acrilato multifuncional. Por ejemplo, el compuesto de carbamato cíclico que tiene un grupo funcional acrilato puede hacerse reaccionar con la amina alifática para proporcionar un producto intermedio que entonces se hace reaccionar con un acrilato multifuncional, por ejemplo en una reacción adición de Michael entre grupos N-H sin reaccionar en el producto intermedio y los grupos acrilato del acrilato multifuncional. En un ejemplo alternativo, el acrilato multifuncional puede hacerse reaccionar con la amina alifática para proporcionar un producto intermedio que entonces se hace reaccionar con el acrilato de oxazolidinona, por ejemplo en una reacción de adición de Michael entre grupos N-H sin reaccionar en el producto intermedio y los grupos acrilato del acrilato de oxazolidinona. Ventajosamente, el compuesto de carbamato cíclico que tiene un grupo funcional acrilato se hace reaccionar en primer lugar con la amina alifática para disminuir la probabilidad de que se formen productos gelificados. En un aspecto de la invención, la amina alifática tiene z enlaces N-H reactivos por molécula, en el que z es 1 o más, y la etapa de preparar el compuesto de carbamato cíclico de la invención implica la reacción de menos de z equivalentes del compuesto de carbamato cíclico que tiene un grupo funcional acrilato con la amina alifática para formar un compuesto que incluye enlaces N-H sin reaccionar. En un aspecto adicional de la invención, el compuesto que incluye enlaces N-H sin reaccionar se hace reaccionar con un acrilato multifuncional para proporcionar un derivado de carbamato cíclico que comprende grupos funcionales acrilato. La reacción del compuesto que incluye enlaces N-H sin reaccionar con el acrilato multifuncional puede realizarse en una etapa posterior a la formulación del compuesto que incluye enlaces N-H sin reaccionar o puede llevarse a cabo en un procedimiento en un solo recipiente al mismo tiempo que o simultáneamente con la reacción del compuesto de carbamato cíclico que tiene un grupo funcional acrilato con la amina alifática. En una realización, la amina alifática tiene z enlaces N-H reactivos por molécula, en la que z es al menos 2, y aproximadamente $z-1$ o menos equivalentes de compuesto de carbamato cíclico que tienen un grupo funcional acrilato se hacen reaccionar con la amina alifática. En una realización adicional, la amina alifática tiene z enlaces N-H reactivos por molécula, en la que z es al menos 3, por ejemplo 4 o más, y aproximadamente $z-2$ o menos equivalentes del compuesto de carbamato cíclico que tienen un grupo funcional acrilato se hacen reaccionar con la amina alifática. Entonces pueden hacerse reaccionar enlaces N-H sin reaccionar con el acrilato multifuncional para proporcionar un compuesto de carbamato cíclico que comprende grupos funcionales acrilato derivados de un acrilato multifuncional.

Ventajosamente, los compuestos de la invención incluyen uno o más grupos funcionales acrilato u otros que pueden reaccionar en una reacción de curado por radicales libres. Tales compuestos se incorporan ventajosamente en la película curada, por ejemplo uniéndose a monómeros y/u oligómeros reactivos durante reacciones de polimerización por radicales y por tanto no pueden migrar. La inclusión de funcionalidad acrilato en el compuesto de la invención permite al compuesto formar enlaces con monómeros y/u oligómeros de acrilato en el polímero de la película curada. Por tanto, compuestos de carbamato cíclicos que comprenden un grupo funcional acrilato u otro grupo que puede reaccionar en una reacción de curado por radicales libres pueden migrar ventajosamente de la película

curada en un menor grado que los que carecen de funcionalidad acrilato. La migración de sustancias desde una composición curada es particularmente no deseada cuando la composición curada está presente en artículos para su uso en el envasado de alimentos.

5 El carbamato cíclico que tiene un grupo (met)acrilato de los aspectos primero o segundo de la invención contiene un sistema de anillos de carbamato cíclico de 5 a 7 miembros unido a un grupo funcional (met)acrilato por medio de un alquileo o un poliéter.

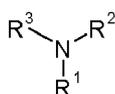
10 En una realización de los aspectos primero y segundo de la invención, el sistema de anillos de carbamato cíclico de 5 a 7 miembros se une a un grupo funcional (met)acrilato por medio de un alquileo que es una cadena C₂-C₄ sustituida con desde 0 hasta 3 grupos metilo.

15 En una realización de los aspectos primero o segundo de la invención, el sistema de anillos de carbamato cíclico de 5 a 7 miembros es un sistema de anillos de oxazolidinona de 5 miembros.

20 En una realización, el carbamato cíclico que tiene un grupo (met)acrilato de los aspectos primero o segundo de la invención es un acrilato de oxazolidinona, tal como un acrilato de *N*-(2-acriloiloxialquil)oxazolidinona. En una realización el acrilato de oxazolidinona es una *N*-(2-acrililoxialquil)oxazolidinona, en la que "alquileo" se refiere a una cadena lineal C₂-C₈, alquileo ramificado o cíclico, por ejemplo, cadena C₂-C₄ sustituida con desde 1 hasta 3 grupos metilo o un alquileo de cadena lineal C₂-C₄. Los acrilatos de oxazolidinona adecuados para su uso en la preparación del compuesto de carbamato cíclico de la invención incluyen *N*-(2-acrililoxietil)oxazolidinona y *N*-(2-acrililoxipropil)oxazolidinona.

25 El átomo de nitrógeno del sistema de anillos de carbamato cíclico se une al alquileo o poliéter.

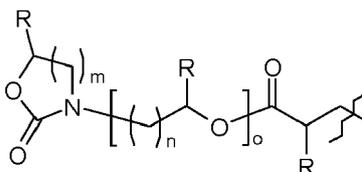
En un aspecto el compuesto de carbamato cíclico de la invención es un compuesto de fórmula (I):



(I)

30 en la que:

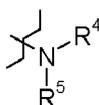
R¹ es un resto de fórmula (II):



(II)

35 en la que m es 1, 2 ó 3; n es de desde 1 hasta 8; o es de desde 1 hasta 10; y cada R se selecciona independientemente de H y Me;

40 R² es una cadena alifática, opcionalmente unida a un resto de fórmula (III):



(III)

45 o bien R³ se selecciona de:

- un grupo alifático, opcionalmente unido a un resto adicional de fórmula (III),

- un resto adicional de fórmula (II), o

- una unidad que contiene un grupo funcional acrilato u otro que puede curarse en una reacción de curado por radicales libres;

5 o R³ y R⁴ forman juntos una cadena alifática; y

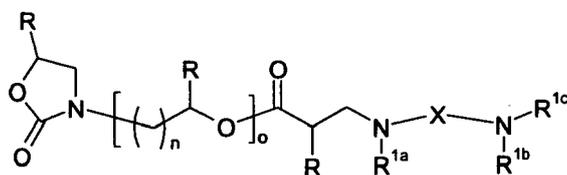
R⁴ y R⁵ se seleccionan cada uno independientemente de:

10 - un grupo alifático,

- un resto adicional de fórmula (II), o

15 - una unidad que contiene un grupo funcional acrilato u otro que puede curarse en una reacción de curado por radicales libres.

En un aspecto adicional, el compuesto de carbamato cíclico de la invención es un compuesto de fórmula (IV):



(IV)

20 en la que:

m es 1, 2 ó 3;

25 n es de desde 1 hasta 8;

o es de desde 1 hasta 10;

30 cada R se selecciona independientemente de H y Me;

X es un grupo de ligador alifático; y

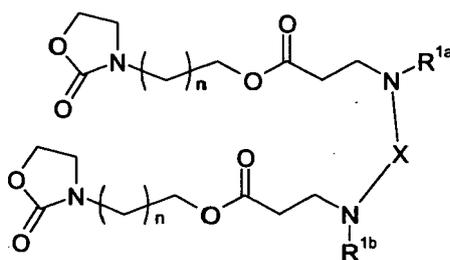
35 cada uno de los grupos R^{1a}, R^{1b} y R^{1c} se selecciona independientemente de un grupo alifático, un resto de fórmula (II), o una unidad que contiene un grupo funcional acrilato u otro que puede curarse en una reacción de curado por radicales libres; o

R^{1a} y R^{1b} forman juntos un grupo de ligador alifático adicional.

40 En una realización, el compuesto de la invención es un compuesto de fórmula (I) o (IV) en la que o es 1. En una realización adicional, n es 1, 2 ó 3 y o es 1. En aún una realización adicional, m = n = 1, 2 ó 3 y o es 1. En una realización, m es 1 ó 2. En una realización adicional, m es 1.

En una realización, el compuesto de la invención es un compuesto de fórmula (I) o (IV) en la que cada R es H.

45 En un aspecto, el compuesto de la invención es un compuesto de fórmula (V):



(V)

en la que cada n se selecciona independientemente de 1 a 8, por ejemplo 1, 2 ó 3;

X es un grupo de ligador alifático; y

5 o bien R^{1a} y R^{1b} forman juntos un grupo de ligador alifático adicional o bien R^{1a} y R^{1b} se seleccionan cada uno independientemente de un grupo alifático, un resto de fórmula (II) o una unidad que contiene un grupo funcional acrilato u otro que puede curarse en una reacción de curado por radicales libres.

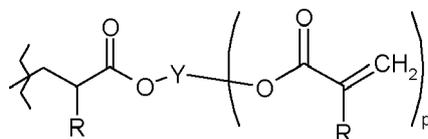
10 En una realización, el compuesto de la invención es un compuesto de fórmula (I), (IV) o (V) en la que X es un alquileo, tal como una cadena C₁-C₈, opcionalmente sustituida con alquilo C₁-C₄, por ejemplo metilo. En otra realización, X es un poliéter.

15 En una realización, el compuesto de la invención es un compuesto de fórmula (I), (IV) o (V), en la que el compuesto comprende al menos dos restos de fórmula (II).

En una realización, el compuesto de la invención es un compuesto de fórmula (I), (IV) o (V), que comprende al menos un grupo funcional que puede curarse en una reacción de curado por radicales libres, por ejemplo al menos un grupo funcional acrilato.

20 En una realización, el compuesto de la invención es un compuesto de fórmula (IV) o (V), en la que cada uno de los grupos R^{1a}, R^{1b} y R^{1c} (cuando está presente) se selecciona independientemente de un grupo alifático, un grupo acrilato o un resto de fórmula (II); o R^{1a} y R^{1b} forman juntos un grupo de ligador alifático adicional. En una realización adicional de la invención, cada uno de los grupos R^{1a}, R^{1b} y R^{1c} (cuando está presente) se selecciona independientemente de un grupo alquilo C₂-C₈ de cadena lineal, ramificado o cíclico, un grupo acrilato o un resto de
25 fórmula (III); o R^{1a} y R^{1b} forman juntos un grupo de ligador alifático adicional. En un aspecto todavía aún adicional de la invención, cada uno de los grupos R^{1a}, R^{1b} y R^{1c} (cuando está presente) se selecciona independientemente de un grupo acrilato o un resto de fórmula (II); o R^{1a} y R^{1b} forman juntos un grupo de ligador alifático adicional.

30 En una realización, el compuesto de la invención es un compuesto de fórmula (I) (IV) o (V) en la que al menos uno de R³, R⁴, R^{1a}, R^{1b} y R^{1c}, es un resto derivado de un acrilato multifuncional. En un aspecto adicional de la invención, el grupo acrilato es un resto de fórmula (VI):



(VI)

35 en la que Y es un grupo de ligador alifático; cada R se selecciona independientemente de H y metilo; y p es de desde 1 hasta 8, por ejemplo desde 1, 2 ó 3. En una realización, Y es un grupo alquileo saturado o insaturado C₂-C₈ de cadena lineal, ramificado o cíclico, tal como un grupo alquileo saturado C₂-C₈ de cadena lineal, ramificado o cíclico, por ejemplo, un grupo alquileo saturado C₂-C₈.

40 En una realización, el grupo alifático de cualquiera de R³, R⁴, R⁵, R^{1a}, R^{1b} y R^{1c} es un grupo alqueno o grupo alquilo C₁-C₈ de cadena lineal, ramificado o cíclico. En otra realización, el grupo alifático es un grupo alquileo C₁-C₈ de cadena lineal, ramificado o cíclico, tal como un grupo alquileo C₁-C₆ de cadena lineal, ramificado o cíclico.

45 En una realización, la composición curable con energía del tercer aspecto de la invención es una tinta, un recubrimiento o un adhesivo. En una realización, la composición curable con energía es una tinta de impresión, un barniz, una tinta de chorro de tinta o un adhesivo. En una realización, la composición curable con energía es una tinta o un recubrimiento tal como una tinta de impresión (tal como una tinta de impresión), un barniz o una tinta de chorro de tinta. En una realización la composición es un recubrimiento transparente, por ejemplo un barniz. En otra realización la composición es una tinta, por ejemplo una tinta de impresión, tal como una tinta de impresión offset, o
50 una tinta de chorro de tinta. Las composiciones de tinta de la invención comprenden además ventajosamente un colorante, tal como un pigmento o tinte. En una realización adicional, la composición curable con energía es una tinta blanca. Preferiblemente, la composición curable con energía incluye al menos el 1% en peso del compuesto de carbamato cíclico de la invención, más preferiblemente al menos el 2% en peso del compuesto de carbamato cíclico y especialmente al menos el 5% en peso del compuesto de carbamato cíclico. En algunas realizaciones, la
55 composición de la invención comprende al menos el 8% en peso del compuesto de carbamato cíclico. En una realización, la composición de la invención comprende menos del 20% en peso del compuesto de carbamato cíclico, por ejemplo menos del 15% en peso. En una realización, la composición de la invención comprende aproximadamente el 10% en peso del compuesto de carbamato cíclico.

En una realización, la composición curable con energía del tercer aspecto de la invención puede curarse mediante un mecanismo de polimerización por radicales libres. Preferiblemente, la composición comprende al menos un oligómero o monómero que puede curarse por radicales libres. Más preferiblemente, las composiciones de la invención comprenden al menos un monómero u oligómero de acrilato que puede curarse mediante un mecanismo de polimerización por radicales libres. Los ejemplos de oligómeros de acrilato adecuados incluyen acrilatos de uretano alifáticos o aromáticos, acrilatos de poliéter, acrilatos de poliéster y epoxiacrilatos (tales como epoxiacrilato de bisfenol A). Los ejemplos monómeros de acrilato adecuados incluyen diacrilato de hexanodiol, triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, pentaacrilato de di-pentaeritritol, acrilatos de poliéter, tales como triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, triacrilato de propoxilato de glicerol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado y epoxiacrilatos tales como diacrilato de dianol (el diacrilato de 2,2-bis[4-(2-hidroxi)etoxi]fenil]propano, Ebecril 150 de UCB) y diacrilatos de glicol tales como diacrilato de tripropilenglicol.

Las composiciones curables con energía del tercer aspecto de la invención incluyen también opcionalmente uno o más componentes minoritarios, por ejemplo, tensioactivos, aditivos de nivelación, estabilizadores de fotoiniciador, agentes humectantes y estabilizadores de pigmento. Estos últimos pueden ser por ejemplo de los tipos de poliéster, poliuretano o poliácrilato, especialmente en forma de copolímeros de bloque de alto peso molecular, y se incorporarían normalmente a desde el 2,5% hasta el 100% en peso del pigmento. Ejemplos adecuados son Disperbyk 161 ó 162 (de BYK Chemie) o Solsperse de Zeneca. Los estabilizadores de fotoiniciador adecuados incluyen los dados a conocer en el documento EP-A-0 465 039. Tensioactivos adecuados son preferiblemente del tipo no iónico, por ejemplo Fluorad FC430 (de 3M Corp.). Tales tensioactivos (cuando están presentes) se incluyen preferiblemente en una cantidad del 0,1% al 10% en peso de la composición total.

En una realización, la composición curable con energía del tercer aspecto de la invención puede curarse con la exposición a radiación actínica tal como luz. En una realización adicional, la composición curable con energía puede curarse con la exposición a radiación UV, por ejemplo luz que tiene una longitud de onda de entre 200 nm y 450 nm. En otra realización la composición curable con energía puede curarse con la exposición a radiación UV cercana, por ejemplo luz que tiene una longitud de onda entre 300 nm y 450 nm. Las fuentes de radiación UV de LED emiten normalmente radiación a longitudes de onda dentro del intervalo UV cercano siendo 390 una longitud de onda de emisión de pico común para dispositivos de LED disponibles comercialmente. En una realización la composición curable con energía puede curarse con la exposición a luz que tiene una longitud de onda en el intervalo de desde 350 hasta 420 nm, preferiblemente en el intervalo de desde 360 hasta 405 nm y más preferiblemente en el intervalo de desde 380 hasta 400 nm. En otra realización la composición curable con energía puede curarse con la exposición a radiación UV emitida por una fuente de luz de LED UV.

En una realización adicional de la invención, la composición comprende un fotoiniciador, tal como un fotoiniciador de tipo escisión. Los fotoiniciadores de tipo escisión, también denominados fotoiniciadores de escisión α o fotoiniciadores de escisión de tipo de Norrish 1, experimentan escisión en radicales con irradiación, por ejemplo irradiación con luz UV. Preferiblemente, el fotoiniciador de tipo escisión se activa con irradiación con luz en el intervalo UV cercano tal como se comentó anteriormente. En una realización, es fotoiniciador es un óxido de fosfina.

En una realización alternativa, la composición curable con energía del cuarto aspecto de la invención puede curarse con la exposición a radiación de haz de electrones (EB).

En una realización, la composición curable con energía aplicada a un sustrato en el quinto aspecto de la invención es una composición de recubrimiento, tinta o adhesivo, por ejemplo una composición de recubrimiento o tinta. En una realización, el método del quinto aspecto de la invención comprende la etapa de aplicar una composición curable con energía del tercer aspecto de la invención a un sustrato y curar la composición usando radiación actínica, tal como UV o EB. En una realización adicional, la composición se cura usando radiación UV usando una fuente de luz que emite radiación UV en los intervalos comentados anteriormente con respecto al cuarto aspecto de la invención, por ejemplo, usando una fuente de luz de LED UV. En una realización del quinto aspecto de la invención, la composición curable con energía se aplica mediante una técnica de impresión, tal como impresión offset, impresión por chorro de tinta o serigrafía. En una realización del método del quinto aspecto de la invención, se aplica una composición de tinta al sustrato para formar una imagen impresa.

En una realización, el artículo recubierto o impreso del sexto aspecto de la invención comprende una combinación de un sustrato y una capa curada de la composición curable con energía del tercer aspecto de la invención. La capa curada puede ser, por ejemplo, un recubrimiento, tal como un barniz, o una imagen impresa.

Un primer artículo puede adherirse a un segundo artículo mediante una capa curada de la composición curable con energía del tercer aspecto de la invención.

Abreviaturas y materiales

GPTA triacrilato de propoxilato de glicerol, OTA480 (Cytac Industries)

HDDA diacrilato de 1,6-hexanodiol, SR238 (Sartomer Europe)

	Irgacure™ 184	1-hidroxiciclohexil fenil cetona, un fotoiniciador de radicales libres disponible de Ciba-Geigy (BASF)
5	TMPTA	triacrilato de trimetilolpropano, SR351 (Sartomer Europe)
	TPO	TPO Darocur™ es óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoi)-fosfina, un fotoiniciador de radicales libres disponible de Ciba-Geigy (BASF)
10	Benzofenona	Omnirad BP (IGM Resins)
	Acrilato de amina	sinergista de amina acrilado CN3715 (Sartomer Europe)
	Resina de epoxi-acrilato	Photomer 3016 (Cognis)
15	M	molar
	FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
20	¹ H-RMN	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón
	¹³ C-RMN	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono
	EM	Espectroscopía de masas
25	Todos los demás productos químicos, materiales y reactivos usados en la síntesis de las oxazolidinonas 1 a 6 se obtuvieron de Sigma-Aldrich UK Ltd.	

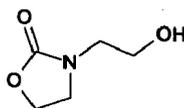
Ejemplos de la invención

30 Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, no debiendo interpretarse como limitativos.

Derivados de oxazolidinona

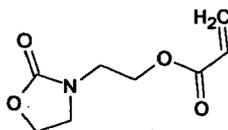
35 A continuación se describe la preparación de materiales de derivados de oxazolidinona de la invención usando diversos procedimientos de síntesis bien conocidos, tales como esterificación y adición de Michael usando cloruros de ácido.

Oxazolidinona 1 (producto intermedio): *N*-(2-hidroxietil)oxazolidinona



40 Se mezclaron dietanolamina, 84,0 g (0,8 moles) y carbonato de dimetilo, 72,0 g (0,8 moles), en un matraz de fondo redondo de 250 ml equipado con un agitador, un condensador y una sonda de temperatura. Se calentó la mezcla a reflujo durante un total de 12 horas. Después de este tiempo, se enfrió la mezcla y se eliminó el producto secundario, metanol, mediante evaporador rotatorio para dar el producto, 51,4 g como un líquido de baja viscosidad. IR: 1736 cm⁻¹, 3400 cm⁻¹; ¹H-RMN: 3,2-3,4 ppm, 3,5-3,8 ppm, 4,25-4,32 ppm; ¹³C-RMN: 45 ppm, 46 ppm, 59 ppm, 62 ppm, 159 ppm.

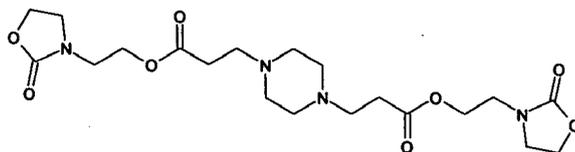
Oxazolidinona 2 (producto intermedio): *N*-(2-acrililoxietil)oxazolidinona



50 Se mezclaron 11,5 g (0,0874 moles) de *N*-(2-hidroxietil)oxazolidinona, trietilamina 8,74 g (0,08625 moles) y 50 ml de diclorometano en un matraz de fondo redondo de tres bocas equipado con una sonda de temperatura y un agitador. Se enfrió el contenido del matraz hasta <5°C usando un baño de hielo/agua. Entonces se añadió cloruro de acrililo, 7,944 g (0,0874 moles) en 50 ml de diclorometano gota a gota, garantizando que se controlase la exoterma. La adición llevó aproximadamente 150 minutos. Entonces se dejó agitar la mezcla durante 2 horas adicionales, dejando aumentar la temperatura hasta temperatura ambiente. Entonces se filtró la mezcla para eliminar los productos secundarios y entonces se lavó la fase orgánica con 2x50 ml de ácido clorhídrico 0,1 M, 2x50 ml de disolución de

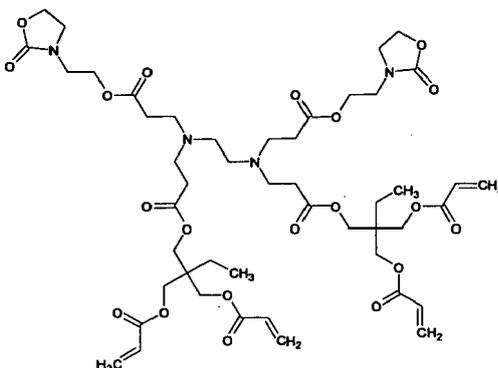
hidróxido de sodio 0,1 M y 2x100 ml de agua. Entonces se secó la fase orgánica usando sulfato de magnesio anhidro y se eliminó el disolvente en un evaporador rotatorio para dar el producto de acrilato de oxazolidinona, 7,02 g (43,3%) como un líquido de baja viscosidad. FTIR: 1752 cm^{-1} , 1724 cm^{-1} , 1638 cm^{-1} , 1617 cm^{-1} ; $^1\text{H-RMN}$: 3,57-3,69 ppm, 4,32-4,35 ppm, 5,85-6,41 ppm; $^{13}\text{C-RMN}$: 43,3 ppm, 45 ppm, 61,6 ppm, 62,4 ppm, 127,8 ppm, 131 ppm, 158 ppm, 165 ppm; EM: ión de masa 186.

Oxazolidinona 3 (ejemplo de la invención): 3-(piperazin-1,4-diil)dipropoato de di[2-(2-oxo-1,3-oxazolidin-3-il)etil]o]



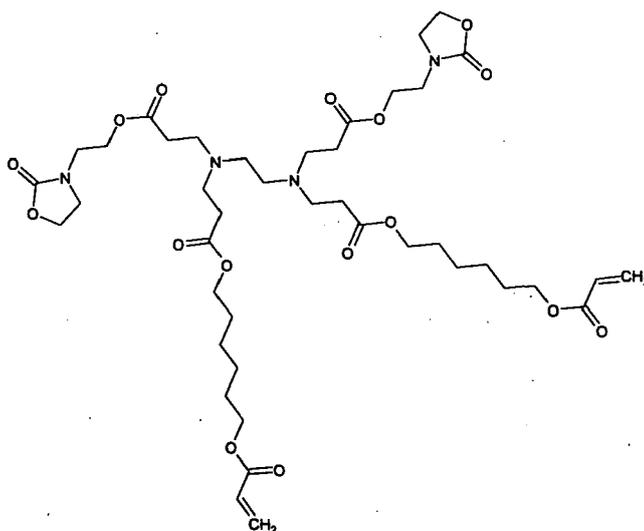
Se mezclaron piperazina, 5 g (0,05814 moles) y 20 ml de tolueno en un matraz equipado con un agitador, un condensador y una sonda de temperatura. Se añadió lentamente *N*-(2-acrililoxietil)oxazolidinona, 21,51 g (0,1163 moles), a lo largo de aproximadamente 20 minutos, garantizando así que la exoterma no fuera demasiado grande. Se usó un baño de agua fría/hielo para mantener la temperatura por debajo de 55°C. También se añadieron 10 ml adicionales de tolueno con la *N*-(2-acrililoxietil)oxazolidinona. Se agitó la mezcla durante 2 horas adicionales dejando enfriar la mezcla hasta la temperatura ambiente. Entonces se eliminó el disolvente usando el evaporador rotatorio para dar el producto de piperazindioxazolidinona, 26 g. FTIR: 1763 cm^{-1} , 1182 cm^{-1} ; $^1\text{H-RMN}$: 2,3-2,5 ppm, 3,35-3,53 ppm, 4,06-4,17 ppm; $^{13}\text{C-RMN}$: 32,1 ppm, 43,4 ppm, 45,1 ppm, 52,8 ppm, 53,3 ppm, 61,5 ppm, 61,9 ppm, 158,5 ppm, 172,3 ppm; EM: ión de masa 457.

Oxazolidinona 4 (ejemplo de la invención): Producto de reacción de etilendiamina, acrilato de oxazolidinona y TMPTA



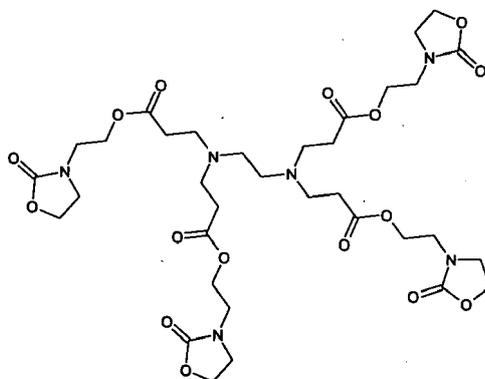
Se mezclaron etilendiamina, 2,5 g (0,04166 moles) y 50 ml de tolueno en un matraz de dos bocas equipado con un condensador, una sonda de temperatura y un agitador. Se añadió lentamente *N*-(2-acrililoxietil)oxazolidinona, 15,42 g (0,0834 moles) a lo largo de aproximadamente 5 minutos garantizando que la exoterma no fuera demasiado grande. Se usó un baño de agua fría/hielo para mantener la temperatura por debajo de 35°C. Entonces se añadió rápidamente TMPTA, 49,38 g, en 40 ml de tolueno mientras se agitaba vigorosamente. Entonces se agitó la mezcla vigorosamente durante 2 horas adicionales y después se dejó durante la noche. Entonces se eliminó el disolvente mediante evaporador rotatorio para dar el producto, 55 g como un líquido amarillo viscoso. FTIR: 1728 cm^{-1} , 1185 cm^{-1} , 1634 cm^{-1} , 1617 cm^{-1} ; $^1\text{H-RMN}$: 1,4-1,5 ppm, 2,2-2,7 ppm, 3,2-3,7 ppm, 3,9-4,3 ppm, 5,7-6,5 ppm; EM: ión de masa 1023.

Oxazolidinona 5 (ejemplo de la invención): Producto de reacción de etilendiamina/acrilato de oxazolidinona/HDDA



5 Se mezclaron etilendiamina, 2,5 g (0,04166 moles) y 50 ml de tolueno en un matraz de dos bocas equipado con un condensador, una sonda de temperatura y un agitador. Se añadió lentamente N-(2-acrililoxietil)oxazolidinona, 15,42 g (0,0834 moles) a lo largo de aproximadamente 5 minutos garantizando que la exoterma no fuera demasiado grande. Se usó un baño de agua fría/hielo para mantener la temperatura por debajo de 35°C. Entonces se añadió rápidamente HDDA, 37,68 g, en 40 ml de tolueno mientras se agitaba vigorosamente. Entonces se agitó la mezcla vigorosamente durante 2 horas adicionales y después se dejó durante la noche. Entonces se eliminó el disolvente mediante evaporador rotatorio para dar el producto, 59 g como un líquido amarillo viscoso. FTIR: 1752 cm⁻¹, 1724 cm⁻¹, 1192 cm⁻¹, 1634 cm⁻¹, 1617 cm⁻¹; EM: ión de masa 883.

10 **Oxazolidinona 6 (ejemplo de la invención):** Producto de reacción de etilendiamina con acrilato de oxazolidinona en una razón de 1:4



15 Se mezclaron etilendiamina, 1,25 g (0,02083 moles) y 50 ml de tolueno en un matraz de dos bocas equipado con un condensador, una sonda de temperatura y un agitador. Se añadió lentamente N-(2-acrililoxietil)oxazolidinona, 15,42 g (0,0834 moles) a lo largo de aproximadamente 5 minutos garantizando que la exoterma no fuera demasiado grande. Se usó un baño de agua fría/hielo para mantener la temperatura por debajo de 35°C. Entonces se agitó la mezcla vigorosamente durante 2 horas adicionales y después se dejó durante la noche. Entonces se eliminó el disolvente mediante evaporador rotatorio para dar el producto, 17,8 g como un líquido amarillo viscoso. FTIR: 1740 cm⁻¹; ¹H-RMN: 2,18-2,7 ppm, 3,2-3,7 ppm, 4,0-4,3 ppm; EM: ión de masa 801.

25 Las oxazolidinonas de 3 a 6 son ejemplos de compuestos de carbamato cíclico de los aspectos primero y tercero de la invención.

Formulaciones de barniz 1 a 6

30 Se prepararon barnices curables con UV usando cada uno de los compuestos de oxazolidinona 2 a 6 y los componentes adicionales mostrados en la tabla 1.

Tabla 1

Material	%
----------	---

Resina de epoxiacrilato	20,0
Irgacure 184	2,0
TPO	6,0
GPTA	62,0
Oxazolidinona 2-6 o control	10,0
Total	100,0

Las formulaciones de barniz de 2 a 5 son ejemplos de composiciones curables con energía del cuarto aspecto de la invención.

- 5 Se evaluaron las propiedades de curado de las formulaciones de barniz 1 a 5 mediante impresión sobre tablas de opacidad Leneta usando una barra K n.º 1 y una almohadilla de reducción. Se hicieron pasar las impresiones a 80 m/min a través de un anillo de curado por UV usando una única lámpara de arco de mercurio de presión media de 300 W/pulgada (aproximadamente 120 W/cm) que funcionaba en su configuración de potencia completa. Se anotó el número de pases para lograr un curado completo. Se midió el curado usando la prueba de giro de pulgar convencional mediante la cual se aplica firmemente un pulgar a la película curada y se gira. Cualquier deformación de la película o pegajosidad de la película o transferencia de la película al pulgar se clasifica como un fracaso. Una prueba de este tipo se conoce bien en la técnica y se describe, por ejemplo, en la página 74 de Test Methods for UV y EB Curable Systems, C. Lowe & P.K.T Oldring, SITA Technology, 1994, ISBN 0 947798 07 2. La impresión se considera totalmente curada cuando la impresión está seca y no se deja marcas de superficie o huella del pulgar después de la prueba. En la tabla 2 se muestra la velocidad de curado de los barnices de los ejemplos 1 a 5.

Tabla 2

Formulación de barniz	Compuesto evaluado en la formulación de barniz	Número de pases para curar
1 (comparativo)	Oxazolidinona 2	4
2 (ejemplo)	Oxazolidinona 3	2
3 (ejemplo)	Oxazolidinona 4	3
4 (ejemplo)	Oxazolidinona 5	3
5 (ejemplo)	Oxazolidinona 6	2
6 (comparativo)	Formulación de control*	5

*La formulación de control (formulación de barniz 6) tiene triacrilato de propoxilato de glicerol al 10% (GPTA) añadido a los componentes enumerados en la tabla 1 para completar hasta una formulación de 100 partes.

- 20 Los resultados de la tabla 2 anterior muestran que, a pesar de un nivel de adición de sólo el 10% de un compuesto funcional de oxazolidinona, la inclusión de las oxazolidinonas 2 a 6, particularmente las oxazolidinonas 3 a 6 y especialmente las oxazolidinonas 3 y 6, en el barniz refuerza la velocidad de curado de la formulación.

Formulación de barniz 7, 8 y 9

- 25 Se prepararon los barnices curables con UV 7, 8 y 9 usando los compuestos de oxazolidinona 2 ó 3 y los componentes adicionales mostrados en la tabla 3.

Tabla 3

Compuesto	%
Resina epoxi-acrilato	20,0
Benzofenona	7,0
Aminoacrilato	8,0
GPTA	55,0
Oxazolidinona 2 ó 3, o control	10,0
Total	100,0

La formulación de barniz 8, que incluye 10% en peso de oxazolidinona 3, es un ejemplo de composición curable con energía del cuarto aspecto de la invención.

- 35 Se evaluaron las propiedades de curado de las formulaciones de barniz 7 a 9 imprimiendo los barnices sobre tablas de opacidad Leneta usando una barra K n.º 1 y una almohadilla de reducción. Se hicieron pasar las impresiones a 80 m/min a través de un anillo de curado por UV usando una única lámpara de arco de mercurio de presión media de 300 W/pulgada que funcionaba en su configuración de media potencia. Se anotó el número de pases para lograr un curado completo. Se ha medido el curado usando la prueba de giro de pulgar convencional. La impresión se considera totalmente curada cuando la impresión está seca y no se deja marca de superficie o huella de pulgar después de la prueba. En la tabla 4 se muestra la velocidad de curado de los barnices de los ejemplos 6 y 7.

Tabla 4

Formulación de barniz	Compuesto evaluado en la formulación de barniz	Número de pases para curar
7 (comparativo)	Oxazolidinona 2	2
8 (ejemplo)	Oxazolidinona 3	2
9 (comparativo)	Formulación de control*	2

*La formulación de control (formulación de barniz 9) tiene GPTA al 10% adicional añadido para completar hasta una formulación de 100 partes.

5 Los resultados de la tabla 4 muestran que la inclusión de un compuesto de oxazolidinona en una composición de barniz que tiene un sistema iniciador de tipo abstracción de hidrógeno de benzofenona/sinergista de amina no afecta a la velocidad de curado.

Análisis de extracción/migración

10 Se imprimieron las formulaciones de barnices 1, 2, 3 y 5 sobre una lámina no tratada/no recubierta usando una barra K n.º y una almohadilla de reducción. Se hicieron pasar las impresiones a 80 m/min a través de un anillo de curado por UV usando una única lámpara de arco de mercurio de presión media de 300 W/pulgada en su configuración de potencia completa hasta que se curó completamente. Entonces se analizaron las impresiones para determinar la extracción/migración usando un procedimiento convencional usado para este tipo de análisis tal como se describe a
15 continuación.

Se caracterizaron los compuestos mediante APCI-CL-EM de infusión directa (por medio de un flujo de 0,5 ml/min de acetonitrilo). Se extrajeron 50 cm² de cada una de las impresiones en 20 ml de tolueno:acetonitrilo (1:1) en ebullición. Se continuó hirviendo suavemente durante 2 minutos. Se reemplazó cualquier pérdida de disolvente mediante acetonitrilo para mantener el volumen de disolvente a 20 ml. Se eligió la mezcla de disolvente caliente para garantizar la extracción completa de cualquier especie no curada. Se trató una película/barniz de control con compuesto no nuevo presente de la misma manera (pero se extrajeron 100 cm² en 40 ml de disolvente caliente para proporcionar una matriz de control relevante para el análisis de CL-EM posterior). Se usó el extracto a partir de este control para la preparación de patrones de concentración conocida de los compuestos de la invención. Éstos se usarían para obtener datos cuantitativos para los extractos de película curada con compuestos de la invención. Se analizaron los extractos enfriados usando un método de APCI de infusión directa usado para caracterizar los compuestos de partida. En todos los casos se cuantificó el oligómero extraído usando las áreas de ión molecular protonado a partir de los extractos y de las disoluciones patrón.

30 La tabla 5 muestra la cantidad de material extraído a partir de cada impresión y también el porcentaje extraído en relación con la cantidad de material en el barniz.

Tabla 5

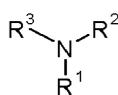
Formulación de barniz analizada	Oxazolidinona presente	Cantidad extraída en mg/m ²	Cantidad extraída como % del compuesto en el barniz
1 (comparativo)	2 (comparativo)	0	0
2 (ejemplo)	3 (ejemplo)	600	100
3 (ejemplo)	4 (ejemplo)	0	0
5 (ejemplo)	6 (ejemplo)	534	89

35 Los resultados indican que los compuestos de oxazolidinona 3 y 6 en las formulaciones de barniz 2 y 5 se extrajeron completamente o casi completamente de las impresiones, mientras que los compuestos de oxazolidinona 2 y 4 que incluían grupos funcionales acrilato en las formulaciones de barniz 1 y 3 no se extrajeron de las impresiones.

40 Los resultados presentados en la tabla 5 indican que los compuestos sin grupos acrilato migran/se extraen completamente de las impresiones, pero no se encontró que los compuestos de oxazolidinona 2 y 4 con grupos acrilato migraran/se extrajeran de las impresiones. La extracción de las oxazolidinonas 3 y 6 demuestra que, aunque estos compuestos mejoran las velocidades de curado (tabla 2) y parecen funcionar como eliminadores de oxígeno, no actúan como fuente de hidrógenos que puedan abstraerse para fotoiniciadores. Si los compuestos de
45 oxazolidinona estuviesen mejorando las velocidades de curado a través de su funcionamiento como sinergistas fotoiniciadores, se consumirían en la reacción de polimerización y podrían extraerse de la composición de barniz impreso.

REIVINDICACIONES

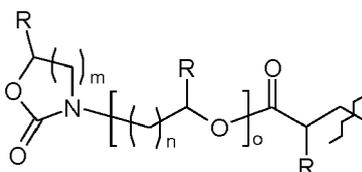
1. Compuesto de carbamato cíclico, que contiene un sistema de anillos de carbamato cíclico de 5 a 7 miembros unido por medio de un grupo alquileo o poliéter a un grupo 3-aminopropionato o grupo 3-amino-2-metilpropionato, en el que el átomo de nitrógeno del carbamato cíclico se une al grupo alquileo o poliéter, siendo dicho compuesto de carbamato cíclico el producto de reacción de adición de Michael de una amina alifática y un carbamato cíclico que tiene un grupo funcional (met)acrilato y un sistema de anillos de carbamato cíclico de 5 a 7 miembros.
2. Compuesto de carbamato cíclico según la reivindicación 1, que comprende además un grupo funcional que puede curarse en una reacción de curado por radicales libres, que comprende un grupo etilénicamente insaturado.
3. Compuesto de carbamato cíclico según la reivindicación 1, que es el producto de reacción de adición de Michael de: una amina alifática; un carbamato cíclico que tiene un grupo funcional (met)acrilato y un sistema de anillos de carbamato cíclico de 5 a 7 miembros; y un acrilato multifuncional.
4. Compuesto de carbamato cíclico según cualquier reivindicación anterior, en el que el acrilato de carbamato cíclico es una *N*-(2-acriloiloxialquil)oxazolidinona.
5. Compuesto de carbamato cíclico según cualquier reivindicación anterior, en el que la amina alifática es una diamina.
6. Compuesto de carbamato cíclico según cualquier reivindicación anterior, en el que el sistema de anillos de carbamato cíclico es un anillo de oxazolidinona de 5 miembros.
7. Compuesto de carbamato cíclico según cualquier reivindicación anterior, que comprende un compuesto de fórmula (I):



(I)

en la que:

R¹ es un resto de fórmula (II):

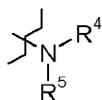


(II)

en la que m es 1, 2 ó 3;

n es de desde 1 hasta 8; o es de desde 1 hasta 10; y cada R se selecciona independientemente de H y metilo;

R² es una cadena alifática, opcionalmente unida a un resto de fórmula (III):



(III)

o bien R³ se selecciona de:

- un grupo alifático, opcionalmente unido a un resto adicional de fórmula (III),
- un resto adicional de fórmula (II), o

5 - una unidad que contiene un grupo funcional acrilato u otro que puede curarse en una reacción de curado por radicales libres;

o bien R³ y R⁴ forman juntos una cadena alifática; y

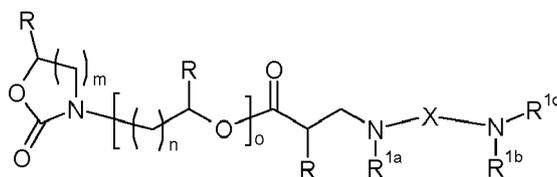
10 R⁴ y R⁵ se seleccionan cada uno independientemente de:

- un grupo alifático,
- un resto adicional de fórmula (II), o
- una unidad que contiene un grupo funcional acrilato u otro que puede curarse en una reacción de curado por radicales libres,

15

o

20 que comprende un compuesto de fórmula (IV):



(IV)

25 en la que:

m es 1, 2 ó 3;

n es de desde 1 hasta 8;

30 o es de desde 1 hasta 10;

cada R se selecciona independientemente de H y Me;

35 X es un grupo de ligador alifático; y

cada uno de los grupos R^{1a}, R^{1b} y R^{1c} se selecciona independientemente de un grupo alifático, un resto de fórmula (II) tal como se definió anteriormente o una unidad que contiene un grupo funcional acrilato u otro que puede curarse en una reacción de curado por radicales libres; o

40 R^{1a} y R^{1b} forman juntos un grupo de ligador alifático adicional.

8. Compuesto de carbamato cíclico según la reivindicación 7, en el que el compuesto comprende al menos dos restos de fórmula (II).

45 9. Compuesto de carbamato cíclico según cualquier reivindicación anterior, que comprende al menos un grupo funcional acrilato.

50 10. Composición curable con energía que comprende el compuesto de carbamato cíclico según cualquier reivindicación anterior.

11. Composición curable con energía según la reivindicación 10, en la que la composición puede curarse con exposición a radiación UV y en la que la composición comprende un fotoiniciador de tipo escisión.

55 12. Método de preparación de un compuesto de carbamato cíclico, que comprende la etapa de hacer reaccionar (i) un acrilato de carbamato cíclico con (ii) una amina alifática, y opcionalmente (iii) un acrilato multifuncional, en el que el acrilato de carbamato cíclico contiene un sistema de anillos de carbamato cíclico de 5 a 7 miembros unido por medio de un alquileo o poliéter a un grupo funcional (met)acrilato, y en el que

el átomo de nitrógeno del carbamato cíclico se une al grupo alquileo o poliéter.

13. Uso de un compuesto de carbamato cíclico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 como eliminador de oxígeno en una composición curable con energía.
- 5
14. Método de recubrimiento o impresión de un sustrato que comprende las etapas de (a) aplicar la composición curable con energía según la reivindicación 10 o la reivindicación 11 sobre el sustrato, y (b) curar la composición.
- 10
15. Artículo recubierto o impreso que comprende una combinación de un sustrato y un recubrimiento curado o imagen impresa que comprende el compuesto de carbamato cíclico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.