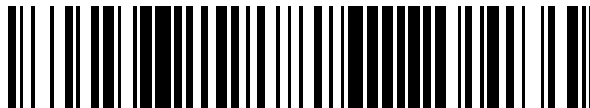


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 087**

51 Int. Cl.:

C08G 18/62 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

C09D 175/14 (2006.01)

C09J 175/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2015 PCT/EP2015/059189**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.11.2015 WO15169644**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2015 E 15719687 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018 EP 3140337**

54 Título: **Composiciones curables de polímeros de (met)acrilatos de uretano y métodos**

30 Prioridad:

08.05.2014 US 201461990173 P

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

30.04.2019

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**LU, JIN y
DONG, XIAOXING**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 711 087 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

Composiciones curables de polímeros de (met)acrilatos de uretano y métodos

La presente invención se refiere a composiciones curables de polímeros u oligómeros de (met)acrilatos de uretano específicos; métodos para fabricar las composiciones, y productos fabricados mediante esos métodos.

5 Los polímeros de (met)acrilatos de uretano, en particular (met)acrilatos de uretano polidiénicos (sustancias oligómeras/poliméricas que contienen segmentos polidiénicos, enlaces de uretano y grupos funcionales de (met)acrilato) tienen amplias aplicaciones en adhesivos para estratificación y en adhesivos sensibles a la presión, debido a su baja constante dieléctrica, excelentes propiedades de adherencia y propiedades de barrera a la humedad y al oxígeno. Sin embargo, la naturaleza hidrófoba de estos materiales hace que sean difíciles de formular con otros ingredientes (por ejemplo, agentes adherentes, monómeros de acrilato, fotoiniciadores, etc.), lo que limita sus aplicaciones. Las resinas también suelen ser turbias, lo que limita sus usos en adhesivos que deben ser ópticamente transparentes.

10 Los ejemplos de composiciones curables de polímeros de (met)acrilatos de uretano incluyen las descritas en la patente de EE.UU. N.º 7.932.302; patente de EE.UU. N.º 7.192.688; patente de EE.UU. N.º 4.587.201; patente de EE.UU. N.º 4.031.066 y la publicación de EE.UU. N.º 2007/0179254.

15 Sigue habiendo una necesidad de composiciones curables de polímeros de (met)acrilatos de uretano que puedan proporcionar transparencia óptica, poco color y que tengan mayor compatibilidad con otros ingredientes que se encuentran normalmente en formulaciones adhesivas.

20 Las realizaciones de la presente invención se refieren a composiciones de (met)acrilatos de uretano polidiénicos, métodos para fabricar las composiciones y productos fabricados mediante tales métodos. Los solicitantes han descubierto que los (met)acrilatos de uretano polidiénicos que llevan uno o más grupos hidroxilo libres, lo que significa que dicho polidienodiol tiene una parte de sus hidroxilos que permanecen libres sin grupos de (met)acrilato de uretano sustituyentes de OH, proporcionan varias ventajas sobre (met)acrilatos de uretano polidiénicos convencionales. De hecho, dichos (met)acrilatos de uretano obtenidos a partir de polidieno hidroxilado, en particular dioles, son una mezcla de polidieno completamente uretano-(met)acrilado y de polidieno mono uretano-(met)acrilado (monohidroxilado) y opcionalmente de polidieno completamente hidroxilado (pero este último en menor parte). Por ejemplo, los (met)acrilatos de uretano polidiénicos de la presente invención tienen una mayor compatibilidad con otros ingredientes que se encuentran normalmente en formulaciones adhesivas (en particular ingredientes hidrófilos, tales como agentes adherentes, monómeros de acrilato, fotoiniciadores, etc.) y proporcionan transparencia óptica.

25 Los (met)acrilatos de uretano polidiénicos de la presente invención son particularmente ventajosos cuando se usan como revestimientos o adhesivos para dispositivos electrónicos (por ejemplo, dispositivos con pantallas de cristal líquido, tales como monitores de ordenadores, televisores, paneles de instrumentos, reproductores de video, dispositivos de juego, relojes, relojes de pulsera, calculadoras, teléfonos, etc.), debido a su transparencia óptica mejorada y excelente resistencia a la humedad. También son útiles como componente de paneles solares debido a su baja constante dieléctrica y su alto voltaje de ruptura.

30 Las realizaciones de la presente invención se refieren a un producto de reacción (a veces también denominado en esta memoria "composición de poliuretano") que es un oligómero o polímero de poliuretano etilénicamente insaturado y resulta de la reacción de

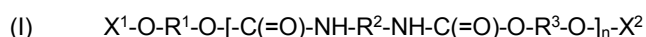
A) un componente alcohólico que comprende:

40 A1) al menos un oligómero o polímero polidiénico hidroxilado y opcionalmente alcohilado hidroxilado, en particular diol, estando dicho polidieno opcionalmente hidrogenado y más particularmente siendo dicho polidieno un oligómero o polímero de poli(butadieno) o un oligómero o polímero de poli(butadieno) hidrogenado que contiene funcionalidad hidroxilo reactiva con isocianato, en particular de 2); y

45 A2) al menos un compuesto etilénicamente insaturado con funcionalidad hidroxilo, en particular hidroxílico monofuncional (A2.1), que es un monómero u oligómero, que lleva al menos una insaturación etilénica, preferiblemente al menos un (met)acrilato (por ejemplo, al menos 2 o al menos 3 insaturaciones etilénicas, en particular insaturaciones (met)acrílicas); y

B) un componente de isocianato que comprende al menos un poli(isocianato) con una funcionalidad de al menos 2, en donde la relación molar OH/NCO es mayor que 1,05,

50 y en donde dicho producto de reacción comprende un oligómero o polímero de poliuretano etilénicamente insaturado, preferiblemente polímero u oligómero de uretano (met)acrilado, que tiene uno o más grupos hidroxilo libres reactivos por cadena y una o más insaturaciones etilénicas derivadas de A2) por cadena, y en donde dicho oligómero o polímero de poliuretano etilénicamente insaturado se representa por la siguiente Fórmula (I):



en donde X^1 y X^2 son cada uno independientemente H o $-C(=O)-NH-R^4-NH-C(=O)-O-R^5-[O-C(=O)-C(R^6)=CH_2]_m$, sujeto a la condición de que al menos uno de X^1 y X^2 sea H;

n es un número entero de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 10; m puede variar de 1 a 5;

5 R^1 y R^3 son cada uno independientemente un segmento polidiénico, un segmento polidiénico alcoxilado o un segmento de poli(oxialquileo), sujeto a la condición de que al menos uno de R^1 o R^3 sea un segmento polidiénico o un segmento polidiénico alcoxilado, opcionalmente con dicho segmento polidiénico hidrogenado;

R^2 y R^4 son cada uno independientemente un residuo orgánico de un diisocianato;

R^5 es alquileo(C_2-C_{10}) o éter dialquilénico y R^6 es H o metilo,

10 con un valor de OH entre 1,01 y 20 mg de KOH/g y con un peso molecular medio numérico M_n en el intervalo de 1000 a 100000 Daltons y en donde al menos 75% de los segmentos R^1 y R^3 son segmentos polidiénicos y/o polidiénicos alcoxilados.

15 Las realizaciones de la presente invención se refieren también a una composición curable (poliuretano) que comprende, que consiste esencialmente en, o que consiste en el producto de reacción descrito anteriormente. Dicha composición curable (poliuretano) puede comprender además uno o más componentes adicionales seleccionados del grupo que consiste en diluyentes reactivos, diluyentes no reactivos, cargas, colorantes, pigmentos, agentes de mateado, agentes adherentes, plastificantes, modificadores de la reología, antioxidantes, estabilizantes, agentes humectantes, agentes de fluidez, activadores de adherencia, catalizadores e iniciadores. Según realizaciones particulares, un material que comprende, que consiste esencialmente en, o que consiste en dicho producto de reacción o composición curable se selecciona del grupo que consiste en revestimientos, adhesivos, selladores, 20 masillas, composiciones de artes gráficas, tintas, composiciones de planchas de impresión flexográfica y composiciones encapsulantes. Según realizaciones adicionales, un dispositivo electrónico (por ejemplo, un dispositivo que tiene una pantalla de cristal líquido) incluye un adhesivo que comprende, que consiste esencialmente en, o que consiste en dicho producto de reacción o composición curable.

25 El polímero u oligómero de poliuretano de Fórmula (I) etilénicamente insaturado, preferiblemente (met)acrilado, se denomina a veces en la presente memoria "poliuretano etilénicamente insaturado" o "poliuretano (met)acrilado".

En una realización más particular, el valor de n puede variar de 1 a 5.

El parámetro m como se define en la Fórmula (I) corresponde al número de grupos (met)acrilato por grupo X^1 o X^2 , de hecho como se infiere del componente A2), en particular A2.1) como se ha definido anteriormente.

30 Las realizaciones de la presente invención se refieren también a una composición curable que comprende, que consiste esencialmente en, o que consiste en el oligómero o polímero de poliuretano etilénicamente insaturado descrito anteriormente según la presente invención. Según realizaciones particulares, un material que comprende, que consiste esencialmente en, o que consiste en dicha composición curable se selecciona del grupo que consiste en revestimientos, adhesivos, selladores, masillas y encapsulantes. Según realizaciones adicionales, un dispositivo electrónico (por ejemplo, un dispositivo que tiene una pantalla de cristal líquido) incluye un adhesivo que comprende, 35 que consiste esencialmente en, o que consiste en dicha composición de poliuretano.

Dicho producto de reacción según la invención puede resultar de:

A) un componente alcohólico que comprende:

40 A1) al menos un oligómero o polímero polidiénico hidroxilado y opcionalmente alcoxilado, en particular diol (preferiblemente un oligómero o polímero de poli(butadieno) que contiene funcionalidad de hidroxilo reactivo con isocianato, más preferiblemente un oligómero de poli(butadieno) hidrogenado que contiene dicha funcionalidad de hidroxilo reactivo con isocianato), y

45 A2) al menos un compuesto etilénicamente insaturado con funcionalidad hidroxilo, en particular hidroxílico monofuncional A2.1) o hidroxílico multifuncional A2.2) con al menos 2, preferiblemente 2 OH, que es un monómero u oligómero, que lleva al menos una insaturación etilénica (preferiblemente al menos 2 y más preferiblemente al menos 3 insaturaciones etilénicas, en particular insaturaciones (met)acrílicas); y

B) un componente de isocianato que comprende al menos un poli(isocianato) con una funcionalidad de al menos 2, en donde la relación molar OH/NCO es mayor que 1,05.

50 Según realizaciones particulares, la parte polidiénica del polidieno hidroxilado y opcionalmente alcoxilado es poli(butadieno), poli(isopreno) o un copolímero de butadieno e isopreno y opcionalmente la parte polidiénica del polidieno hidroxilado y opcionalmente alcoxilado es un polidieno hidrogenado (en donde el polidieno puede estar parcial o completamente hidrogenado).

La parte polidiénica del polidieno hidroxilado y opcionalmente alcoxilado es preferiblemente poli(butadieno) y lo más

preferiblemente poli(butadieno) hidrogenado. El peso molecular medio numérico del oligómero o polímero polidiénico hidroxilado y opcionalmente alcoxilado puede ser de aproximadamente 500 Da (Daltons) a aproximadamente 5000 Da o de aproximadamente 1000 Da a aproximadamente 4000 Da, por ejemplo. Todos los valores de M_n se determinan mediante cromatografía de permeabilidad de gel en THF, usando patrones de calibración de poli(estireno). Todos los valores de OH se determinan mediante el autovalorador Radiometer TitraLab® TM865, según el método descrito detalladamente en la parte experimental.

En una realización, el oligómero o polímero polidiénico hidroxilado y opcionalmente alcoxilado contiene un promedio de aproximadamente 1,9 o más grupos hidroxilo por cadena. Los grupos hidroxilo pueden ser terminales (es decir, en los extremos de la cadena de polímero/oligómero) y/o posicionados a lo largo de la cadena principal de la cadena de polímero/oligómero. Por tanto, A1) del componente alcohólico puede ser, por ejemplo, poli(butadieno) rematado en 2-hidroxiálquilo, un poli(isopreno) rematado en 2-hidroxiálquilo, un poli(butadieno) rematado en 2-hidroxiálquilo que se le ha hecho reaccionar con un epóxido tal como óxido de etileno y/u óxido de propileno para proporcionar un poli(butadieno) alcoxilado o un poli(isopreno) rematado en 2-hidroxiálquilo que se le ha hecho reaccionar con un epóxido tal como óxido de etileno y/u óxido de propileno para proporcionar un poli(isopreno) alcoxilado, así como sus homólogos parcial y completamente hidrogenados. Los grupos hidroxilo pueden ser primarios y/o secundarios. La parte polidiénica del polidieno hidroxilado y opcionalmente alcoxilado puede estar libre de insaturaciones o puede contener alguna cantidad de insaturaciones (como resultado, por ejemplo, de los grupos vinilo formados durante la polimerización del (de los) dieno(s) usados para preparar la parte polidiénica).

El componente alcohólico A) puede incluir opcionalmente A3) uno o más tipos adicionales de polioles monómeros, oligómeros y/o polímeros que no contienen insaturación etilénica o segmentos polidiénicos, preferiblemente a niveles bajos; por ejemplo, glicoles, dioles alifáticos, poliol(es) poliéster, poliol(es) poliéter tales como polipropilenglicoles, polietilenglicoles y politetrametilenglicoles, etc. Estos polioles monómeros, oligómeros y polímeros pueden contener 2 o más grupos hidroxilo por molécula.

Los compuestos adecuados para usar como A2) son generalmente compuestos que contienen al menos un grupo hidroxilo y al menos una insaturación etilénica (doble enlace carbono-carbono) por molécula. En una realización, la insaturación etilénica es capaz de ser curada por radiación (es decir, el poliuretano etilénicamente insaturado fabricado a partir de A2) se puede curar mediante la reacción de la insaturación etilénica cuando se irradia el poliuretano). Según una realización, la insaturación etilénica es parte de un grupo (met)acrilato (correspondiente a la estructura $-O-C(=O)-CH=CH_2$ o $-O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$). En otras realizaciones, la insaturación etilénica puede ser atribuible a la funcionalidad vinílica o alílica en el compuesto A2). Según realizaciones particulares, el compuesto A2) se selecciona del grupo que consiste en (met)acrilatos de hidroxiálquilo (donde en una realización, álquilo es de C_2 a C_4 : etilo, propilo, butilo), (met)acrilatos de hidroxiálquilo alcoxilado (es decir, (met)acrilatos de hidroxiálquilo alcoxilado); (met)acrilatos epoxídicos con funcionalidad hidroxilo; (met)acrilatos multifuncionales con funcionalidad hidroxilo; (met)acrilatos de uretano con funcionalidad hidroxilo; (met)acrilatos de poliéter con funcionalidad hidroxilo y (met)acrilatos de poliéster con funcionalidad hidroxilo. Según realizaciones preferidas, el compuesto A2) tiene una funcionalidad (met)acrilato (funcionalidad acrilato y/o metacrilato) que varía de 1 a 5 (es decir, el compuesto A2) contiene 1 a 5 grupos funcionales (met)acrilato por molécula). En una realización, el compuesto A2) tiene una funcionalidad hidroxilo de 1 y esta opción se denomina A2.1). En otras realizaciones, el compuesto A2) tiene una funcionalidad hidroxilo de 2 o superior y esta opción se denomina A2.2) (es decir, el compuesto A2.2) contiene dos o más grupos hidroxilo por molécula). Según una realización particular, en dicho producto de reacción entre A) y B), el componente A), además de A1) comprende como A2) una combinación de compuestos A2.1) y A2.2) y opcionalmente A3) como se ha definido anteriormente. En tal caso, hay insaturaciones etilénicas tanto terminales como laterales, preferiblemente grupos (met)acrílicos soportados por dicho polímero u oligómero de poliuretano insaturado según la presente invención, derivados de A2). Según otra realización, A2) está limitado a A2.1) que está monohidroxilado, en particular para aplicaciones de adhesivos.

Los (met)acrilatos de hidroxiálquilo adecuados incluyen ésteres de ácido acrílico y metacrílico en donde el ácido se esterifica para proporcionar un grupo hidroxiálquilo. El grupo álquilo puede ser, por ejemplo, un grupo álquilo (C_2 - C_{10}) de cadena lineal o ramificada, tal como etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, octilo, nonilo o decilo. El grupo hidroxilo puede estar en la posición terminal del grupo álquilo o a lo largo de la cadena del grupo álquilo, siendo el grupo hidroxilo preferiblemente primario o secundario. El grupo álquilo puede estar opcionalmente sustituido con grupos aromáticos, halógeno, etc. Más de un grupo hidroxilo puede estar presente en el grupo álquilo (por ejemplo, como en mono-(met)acrilato de glicerina). El (met)acrilato de hidroxiálquilo puede contener uno, dos o más grupos (met)acrilato por molécula. Los ejemplos de (met)acrilatos de hidroxiálquilo útiles en la presente invención incluyen, sin limitación, acrilato de 2-hidroxi-etilo (HEA), metacrilato de 2-hidroxi-etilo (HEMA), acrilato de 2-hidroxi-propilo, metacrilato de 2-hidroxi-propilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-propilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-butilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-butilo, (met)acrilato de 4-hidroxi-butilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxi-propilo, (met)acrilato de 3-cloro-2-hidroxi-propilo, di-(met)acrilatos de glicerina, mono- y di-(met)acrilatos de glicerina, 2-hidroxi-1-acrioxi-3-(met)acrioxi-propano, mono- y di-(met)acrilatos de trimetilolpropano, mono-, di- y tri-(met)acrilatos de ditrimetilolpropano, mono- y di-(met)acrilatos de pentaeritritol, mono-, di- y tri-(met)acrilatos de pentaeritritol, mono-, di-, tri- y tetra-(met)acrilatos de dipentaeritritol, mono-, di-, tri-, tetra- y penta-(meta)acrilatos de dipentaeritritol y similares y sus combinaciones.

Los (met)acrilatos de hidroxiálquilo alcoxilado incluyen, pero no se limitan a, mono-(met)acrilato de dietilenglicol,

mono-(met)acrilatos de poli(etilenglicol), mono-(met)acrilato de dipropilenglicol, mono-(met)acrilatos de poli(propilenglicol), polioles mixtos etilénicos/propilénicos que están monoesterificados con un grupo (met)acrilato, mono-(met)acrilato de di(tetrametilenglicol), mono-(met)acrilatos de poli(tetrametilenglicol) y similares y sus combinaciones.

5 Los (met)acrilatos epoxídicos con funcionalidad hidroxilo adecuados incluyen, pero no se limitan a, compuestos monómeros y oligómeros que se obtienen por reacción de un compuesto epoxídico (tal como una resina epoxídica, por ejemplo una resina de bisfenol A) con ácido (met)acrílico, en donde la apertura del anillo del grupo epóxido por el ácido (met)acrílico introduce funcionalidad tanto de hidroxilo como de (met)acrilato. Los ejemplos de adecuados (met)acrilatos epoxídicos con funcionalidad hidroxilo disponibles comercialmente incluyen los productos CN132 y
10 CN116 vendidos por Sartomer (división de Arkema), que son acrilatos epoxídicos alifáticos que tienen tanto funcionalidad de metacrilato como funcionalidad de hidroxilo secundario debido a la apertura de anillo de un grupo epoxídico.

Los (met)acrilatos de poliéster con funcionalidad hidroxilo adecuados incluyen, pero no se limitan a, ésteres mono-(met)acrilato de polioles poliéster, en donde los polioles poliéster son los productos de reacción de polimerización por condensación de diácidos y dioles.
15

Mezclas o combinaciones de diferentes compuestos etilénicamente insaturados con funcionalidad hidroxilo se pueden utilizar en el componente alcohólico A).

Según realizaciones particulares, el poli(isocianato) B se selecciona de poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos (preferiblemente poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos) y sus combinaciones. En una realización se usa un diisocianato o mezcla de diisocianatos. En un aspecto de la invención se pueden utilizar diisocianatos cicloalifáticos tales como isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo (también denominado diisocianato de isoforona o IPDI). Otros poliisocianatos adecuados pueden incluir, sin limitación, diisocianatos de tolueno (TDI), diisocianatos de difenilmetano, diisocianatos de dicitlohexilo, diisocianatos de tetrametilxileno, diisocianatos de tetrametilxileno hidrogenados, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de norborano (NBDI), diisocianatos de trimetilenhexametileno, diisocianatos de naftileno y similares (incluyendo sus biurets con funcionalidad de isocianato, sus alofonatos y sus isocianuratos). Se pueden utilizar mezclas de diferentes poliisocianatos.
20
25

El producto de reacción tiene preferiblemente de 1 a 15 insaturaciones etilénicas por cadena (como se usa en la presente memoria, una "insaturación etilénica" significa un doble enlace carbono-carbono, tal como está presente en un grupo funcional (met)acrilato y no en polidieno si no está hidrogenado). En diversas realizaciones de la invención, el producto de reacción puede tener una densidad de insaturaciones etilénicas (medida como peso molecular por grupo de (met)acrilato) de aproximadamente 1 a aproximadamente 150 kDa, de aproximadamente 2 a aproximadamente 100 kDa o de aproximadamente 3 a aproximadamente 50 kDa por grupo de (met)acrilato.
30

Según realizaciones particulares, dicho producto de reacción tiene un valor de OH de al menos 1,05 mg de KOH/g o al menos 1,10 mg de KOH/g o al menos 1,20 mg de KOH/g o al menos 1,30 mg de KOH/g o al menos 1,40 mg de KOH/g o al menos 1,50 mg de KOH/g o al menos 1,60 mg de KOH/g o al menos 1,70 mg de KOH/g o al menos 1,80 mg de KOH/g o al menos 1,90 mg de KOH/g o al menos 2,00 mg de KOH/g o al menos 2,50 mg de KOH/g o al menos 3,00 mg de KOH/g o al menos 3,50 mg de KOH/g o al menos 4,00 mg de KOH/g.
35

Según realizaciones adicionales, el producto de reacción tiene un valor de OH entre 1,01 mg de KOH/g y 18 mg de KOH/g o entre 1,01 mg de KOH/g y 16 mg de KOH/g o entre 1,01 mg de KOH/g y 14 mg de KOH/g o entre 1,01 mg de KOH/g y 12 mg de KOH/g o entre 1,01 mg de KOH/g y 10 mg de KOH/g o entre 1,05 mg de KOH/g y 20 mg de KOH/g o entre 1,05 mg de KOH/g y 18 mg de KOH/g o entre 1,05 mg de KOH/g y 16 mg de KOH/g o entre 1,05 mg de KOH/g y 14 mg de KOH/g o entre 1,05 mg de KOH/g y 12 mg de KOH/g o entre 1,05 mg de KOH/g y 10 mg de KOH/g o entre 1,5 mg de KOH/g y 20 mg de KOH/g o entre 1,5 mg de KOH/g y 18 mg de KOH/g o entre 1,5 mg de KOH/g y 16 mg de KOH/g o entre 1,5 mg de KOH/g y 14 mg de KOH/g o entre 1,5 mg de KOH/g y 12 mg de KOH/g o entre 1,5 mg de KOH/g y 10 mg de KOH/g o entre 2 mg de KOH/g y 20 mg de KOH/g o entre 2 mg de KOH/g y 18 mg de KOH/g o entre 2 mg de KOH/g y 16 mg de KOH/g o entre 2 mg de KOH/g y 14 mg de KOH/g o entre 2 mg de KOH/g y 12 mg de KOH/g o entre 2 mg de KOH/g y 10 mg de KOH/g.
40
45

Según una realización particular, dicho producto de reacción según la presente invención comprende un segundo poliuretano (etilénicamente insaturado) que no lleva grupos hidroxilo libres reactivos. El valor medio de OH está entre 1,01 y 20 mg de KOH/g.
50

Según una realización particular, dicho producto de reacción que es un oligómero o polímero de poliuretano etilénicamente insaturado, en particular oligómero o polímero de poliuretano (met)acrilado, está en forma de una mezcla en presencia de un segundo oligómero o polímero de poliuretano etilénicamente insaturado, en particular (met)acrilado, oligómero o polímero de poliuretano según la Fórmula (I), excepto que ni X¹ ni X² es H, siendo ambos X¹ y X² de hecho idénticos y correspondientes a un grupo uretano que contiene m grupos (met)acrilato con m de 1 a 5 y de acuerdo con: -C(=O)-NH-R⁴-NH-C(=O)-O-R⁵-[O-C(=O)-C(R⁶)=CH₂]_m con R⁴, R⁵ y R⁶ que son como se han definido anteriormente en la definición de la Fórmula (I). El parámetro m puede ser un número entero si se usa un compuesto A2) o más de uno, pero con la misma funcionalidad m en insaturación etilénica, en particular en
55

insaturación (met)acrílica. Si se usan compuestos A2) con diferentes funcionalidades m, entonces el valor m en la Fórmula (I) representa el promedio en funcionalidad numérica m de todos los componentes A2) usados (mezcla de los componentes A2)).

5 A modo de explicación adicional, uno o ambos extremos del poliuretano etilénicamente insaturado puede estar rematado en hidroxilo. Por ejemplo, X¹ y X² pueden ser ambos H (hidrógeno). Alternativamente, solo uno de X¹ o X² puede ser H. Como apreciarán fácilmente los expertos en la técnica, la práctica de los métodos sintéticos útiles para producir poliuretanos etilénicamente insaturados según la presente invención producirá típicamente un producto de reacción que es una mezcla de diferentes poliuretanos etilénicamente insaturados. Los poliuretanos individuales presentes en tal mezcla pueden diferir, por ejemplo, en el peso molecular y también en la identidad de sus grupos terminales (extremos). Como ejemplo, un producto de reacción de poliuretano etilénicamente insaturado producido de acuerdo con la invención puede contener una fracción de moléculas de poliuretano en donde los grupos hidroxilo están presentes en ambos extremos de la molécula, una fracción de moléculas de poliuretano que tienen un grupo hidroxilo en un extremo de la molécula y un grupo (met)acrilato en el otro extremo de la molécula, así como una fracción de moléculas de poliuretano que tienen un grupo (met)acrilato en ambos extremos de la molécula. Por tanto, el producto de reacción puede comprender poliuretano etilénicamente insaturado de acuerdo con la Fórmula (I) así como poliuretano etilénicamente insaturado de acuerdo con la Fórmula (I) excepto que ni X¹ ni X² son H (es decir, poliuretano etilénicamente insaturado que no contiene al menos un grupo hidroxilo por cadena, tal como un poliuretano etilénicamente insaturado que está rematado en cada extremo con un grupo (met)acrilato).

20 Los grupos terminales (met)acrilato pueden derivarse del (de los) (met)acrilato(s) de hidroxialquilo usados como sustancia reaccionante, al haberle hecho reaccionar al grupo hidroxilo del (met)acrilato de hidroxialquilo con un grupo isocianato del poliisocianato para formar un enlace de uretano. Por tanto, R⁵ en la Fórmula (I) corresponde al grupo alquilo del (met)acrilato de (mono)hidroxialquilo reaccionante.

25 Como se ha indicado anteriormente, R¹ y R³ en la Fórmula (I) son cada uno independientemente un segmento polidiénico, segmento polidiénico alcoxilado o un segmento de poli(oxialquileno), sujeto a la condición de que al menos un R¹ o R³ en el polímero sea un segmento polidiénico o un segmento polidiénico alcoxilado. Por tanto, R¹ y R³ pueden ser iguales entre sí o diferentes entre sí. Cuando n es 2 o mayor, los restos R³ individuales presentes en el poliuretano pueden diferir entre sí. R¹ y R³ pueden derivarse del al menos un oligómero o polímero polidiénico hidroxilado y opcionalmente alcoxilado o del poli(alquilenglicol) usado como sustancia reaccionante, con una parte de los grupos hidroxilo de tal sustancia reaccionante que se ha hecho reaccionar con grupos isocianato del poliisocianato para formar enlaces de uretano. Sin embargo, parte de dichos grupos hidroxilo permanece sin reaccionar, como consecuencia de utilizar una relación molar OH/NCO mayor que 1, proporcionando así grupos hidroxilo terminales en el poliuretano etilénicamente insaturado.

30 En términos generales, al menos aproximadamente el 75% de los segmentos R¹ y R³ son segmentos polidiénicos y/o polidiénicos alcoxilados. En otra realización, no hay segmentos de poli(oxialquileno) presentes.

35 Como se ha explicado anteriormente, R² y R⁴ son cada uno independientemente un residuo orgánico de un diisocianato. Por tanto, R² y R⁴ pueden ser iguales o diferentes entre sí. Además, en el caso en que n sea 2 o mayor, los múltiples restos R² presentes pueden diferir entre sí. Como se usa en la presente memoria, "un residuo orgánico de un diisocianato" significa el resto orgánico correspondiente a la parte del diisocianato que se hizo reaccionar para formar el poliuretano etilénicamente insaturado (diferente de los dos grupos isocianato). Por ejemplo, cuando el diisocianato usado es diisocianato de hexametileno [O=C=N-(CH₂)₆-N=C=O], el R² o R⁴ resultante en el poliuretano será hexametileno [-(CH₂)₆-].

40 La invención se refiere también a un método para fabricar dicho poliuretano etilénicamente insaturado como se ha definido anteriormente según la presente invención, en donde el método comprende hacer reaccionar un componente alcohólico A) con un componente de isocianato B), en donde la relación molar de OH/NCO es mayor que 1,05, y en donde

- el componente alcohólico A) comprende:

A1) al menos un oligómero o polímero polidiénico hidroxilado y opcionalmente alcoxilado hidroxilado, en particular diol; y

50 A2) al menos un compuesto etilénicamente insaturado con funcionalidad hidroxilo, que es un monómero u oligómero, en particular A2.1) monohidroxilado, que lleva al menos una insaturación etilénica; y

- el componente de isocianato B) comprende al menos un poli(isocianato) con una funcionalidad de al menos 2, preferiblemente 2.

55 Dicho método comprende según una opción particular formar una mezcla, en donde la mezcla comprende el componente alcohólico A), el componente de isocianato B), al menos un catalizador, opcionalmente al menos un inhibidor y opcionalmente uno o más monómeros con funcionalidad (met)acrilato como diluyente.

Según otra posibilidad en dicho método, A2) y el componente de isocianato se hacen reaccionar para formar un

producto intermedio y el producto intermedio se hace reaccionar después con A1).

Otra realización de la presente invención proporciona una composición o mezcla que comprende, que consiste esencialmente en, o que consiste en dicho poliuretano etilénicamente insaturado mezclado con uno o más compuestos o sustancias adicionales. Tal composición puede ser curable, en particular curable por radiación. Según realizaciones particulares, una composición curable comprende, consiste esencialmente en, o consiste en el poliuretano etilénicamente insaturado (por ejemplo, el poliuretano etilénicamente insaturado es preferiblemente curable por radiación, haz de electrones, peróxidos, agentes de curado reactivos con hidroxilo o curado dual).

Además de uno o más poliuretanos etilénicamente insaturados según la presente invención, dicha composición o producto puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en diluyentes reactivos, diluyentes no reactivos, cargas, colorantes, pigmentos, agentes de mateado, agentes de adherencia, plastificantes, modificadores de la reología, antioxidantes, estabilizantes (incluidos los estabilizantes frente al UV), agentes humectantes, agentes de fluidez, activadores de adherencia, fotoiniciadores, catalizadores, iniciadores (incluidos los fotoiniciadores) u otros aditivos cualesquiera conocidos en la técnica. Los diluyentes reactivos incluyen cualquiera de las sustancias conocidas en la técnica que pueden curarse de la misma manera que los poliuretanos etilénicamente insaturados de la presente invención, incluidos, por ejemplo, cualquiera de los monómeros y oligómeros con funcionalidad (met)acrilato conocidos en la técnica.

Los ejemplos no limitativos de los tipos de materiales que pueden comprender, consistir esencialmente en, o consistir en poliuretano etilénicamente insaturado incluyen revestimientos, adhesivos, selladores, masillas, composiciones encapsulantes, composiciones de artes gráficas, tintas, planchas de impresión flexográfica, etc. Cualquiera de los materiales puede incluir el poliuretano etilénicamente insaturado mezclado con uno o más componentes adicionales. Según una realización preferida, un adhesivo comprende, consiste esencialmente en, o consiste en el poliuretano etilénicamente insaturado de la presente invención. Según realizaciones adicionales, un dispositivo electrónico incluye el poliuretano etilénicamente insaturado como revestimiento o adhesivo (por ejemplo, el poliuretano etilénicamente insaturado puede incluirse como revestimiento o adhesivo para una pantalla de cristal líquido). Ejemplos no limitativos de dispositivos eléctricos incluyen monitores de ordenador, televisores, paneles de instrumentos, reproductores de video, dispositivos de juegos, relojes, relojes de pulsera, calculadoras, teléfonos, etc.

Según realizaciones particulares, el (met)acrilato de uretano polidiénico es (met)acrilato de uretano polibutadiénico, (met)acrilato de uretano poliisoprenico, un copolímero de (met)acrilato de uretano polibutadiénico y (met)acrilato de uretano poliisoprenico, butadieno o una combinación de los mismos. Preferiblemente, el (met)acrilato de uretano polidiénico es (met)acrilato de uretano polibutadiénico y más preferiblemente el (met)acrilato de uretano polidiénico es (met)acrilato de uretano polibutadiénico hidrogenado.

Según realizaciones particulares, el (met)acrilato de uretano polidiénico tiene un peso molecular medio numérico entre 1000 Da y 100000 Da o entre 1500 Da y 50000 Da o entre 2000 Da y 25000 Da o entre 2500 Da y 15000 Da. Según realizaciones particulares, el (met)acrilato de uretano polidiénico tiene hasta 20 unidades de repetición o hasta 10 unidades de repetición, lo más preferiblemente hasta 5 unidades de repetición (por ejemplo, 2, 3, 4 ó 5 unidades de repetición).

Según realizaciones preferidas, el producto de reacción (composición de poliuretano) de la presente invención es ópticamente transparente (es decir, la composición no es visualmente turbia u opaca). Por ejemplo, la composición tiene preferiblemente un color inferior a 100 APHA, inferior a 50 APHA o preferiblemente inferior a 25 APHA o entre 1 APHA y 100 APHA o entre 1 APHA y 50 APHA o entre 1 APHA y 25 APHA y/o un valor de opacidad inferior a 50, inferior a 25 o preferiblemente inferior a 10 o entre 1 y 50 o entre 1 y 25 o entre 1 y 10 a temperatura ambiente (por ejemplo, según lo medido de acuerdo con los métodos descritos en la sección de Ejemplos en esta memoria). El color y transparencia son propiedades separadas y distintas de una composición de poliuretano. Es posible que una composición tenga alta transparencia y color de alta densidad, por ejemplo. Según una realización preferida, la composición de poliuretano de la presente invención tiene alta transparencia (es decir, un valor de opacidad bajo, lo más preferiblemente inferior a 10). Según otra realización, la composición de poliuretano de la presente invención tiene color bajo (por ejemplo inferior a 25 APHA). Según una realización ejemplar, la composición de poliuretano de la presente invención tiene tanto alta transparencia (por ejemplo, un valor de opacidad inferior a 10) como color bajo (por ejemplo, inferior a 25 APHA).

También es parte de la presente invención una composición curable que comprende el producto de reacción, como se ha definido anteriormente según la descripción de la presente invención. Más particularmente, es curable mediante radiación, en particular mediante UV, láser, LED o EB (haz de electrones) o mediante curado con peróxido o curado dual o mediante curado con compuestos reactivos con hidroxilo. Curado dual significa combinación de dos de las rutas de curado citadas, por ejemplo curado mediante UV y peróxido. Curado con compuestos reactivos con hidroxilo significa curado con compuestos que contienen al menos dos grupos reactivos con OH, como por ejemplo poliisocianatos, tales como diisocianato de metilendifenilo o compuestos de poliisocianatos bloqueados.

Preferiblemente, dicha composición curable según la invención puede ser una composición revestidora o una composición adhesiva, en particular para dispositivos electrónicos o como componente para/en paneles solares o como componente de batería o de microcircuitos de impresión por inyección de tinta o composición sellante o

composición encapsulante o composición de planchas de impresión flexográfica. La composición curable dependiendo de la aplicación final puede comprender además al menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en diluyentes reactivos, diluyentes no reactivos, cargas, colorantes, pigmentos, agentes de mateado, agentes adherentes, plastificantes, modificadores de la reología, antioxidantes, estabilizantes, agentes humectantes, agentes de fluidez, activadores de adherencia, catalizadores e iniciadores.

Un material que comprende dicha composición curable es también un objetivo de la presente invención, que se selecciona del grupo que consiste en revestimientos, en particular pinturas o barnices, o que consiste en adhesivos, selladores, masillas, composiciones de artes gráficas, tintas, composiciones de planchas de impresión flexográfica y composiciones encapsulantes.

Dicho material es preferiblemente un adhesivo, más particularmente para dispositivos electrónicos o como componente para paneles solares o como componente de batería o de microcircuitos de impresión por inyección de tinta. Un dispositivo electrónico que comprende dicho adhesivo es también parte de la presente invención.

Otro objetivo de la invención se relaciona con el uso del producto según la presente invención, el producto de reacción como se ha definido anteriormente o el polímero u oligómero de poliuretano como se ha definido según la Fórmula (I) y la mezcla relacionada o de una composición de poliuretano que comprende el (met)acrilato de uretano polidiénico específico como se ha definido anteriormente o de una composición curable como se ha definido anteriormente, en revestimientos o composiciones adhesivas, en particular para dispositivos electrónicos o como componente para/en paneles solares o como componente de batería o de microcircuitos de impresión por inyección de tinta, más particularmente en dispositivos de pantalla táctil. Más particularmente, se refiere a un método para preparar revestimientos o composiciones adhesivas para dispositivos electrónicos o como componente en paneles solares o como componente de batería, o de microcircuitos de impresión por inyección de tinta, o en dispositivos de pantalla táctil, que comprende usar un producto de reacción, o a partir de un polímero u oligómero de poliuretano como se ha definido anteriormente según la invención o a partir de una composición de poliuretano, o a partir de una composición curable como se ha definido anteriormente según la invención.

La invención se refiere también a un adhesivo, en particular adhesivo curado que resulta del uso de al menos un compuesto o producto de reacción o de una composición curable como se ha definido anteriormente según la presente invención.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método para fabricar el (met)acrilato de uretano polidiénico descrito anteriormente que tiene una o más moléculas que llevan uno o más grupos hidroxilo libres por cadena, método que comprende, consiste esencialmente en, o consiste en hacer reaccionar un componente alcohólico (como se ha descrito en la presente memoria) con un componente de isocianato (como se ha descrito en la presente memoria), en donde las cantidades del componente alcohólico y componente de isocianato se seleccionan para proporcionar una relación molar de OH/NCO (es decir, relación molar de grupos hidroxilo a grupos uretano) que es superior a 1,05 (es decir, las cantidades relativas del componente alcohólico y componente de isocianato se seleccionan de manera que haya un exceso estequiométrico de grupos hidroxilo; este exceso estequiométrico da como resultado grupos hidroxilo reactivos libres que están presentes en el (met)acrilato de uretano polidiénico obtenido como un producto de la reacción del componente alcohólico y el componente de isocianato). La relación OH/NCO puede ser, por ejemplo, en diferentes realizaciones de la invención, superior a aproximadamente 1,1. En otras realizaciones, la relación OH/NCO puede seleccionarse para que no sea mayor que aproximadamente 2,0 o no mayor que aproximadamente 1,5. La relación OH/NCO se puede ajustar según se desee para lograr un cierto grado de extensión de la cadena en el producto de reacción (es decir, el peso molecular del producto de reacción dependerá, al menos en cierta medida, de la relación OH/NCO que se seleccione, generalmente favoreciendo con relaciones más bajas una mayor extensión de la cadena).

Según realizaciones particulares, el método incluye además una etapa para formar una mezcla, en donde la mezcla comprende, consiste esencialmente en, o consiste en el componente alcohólico, el componente de isocianato, al menos un catalizador (por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño), opcionalmente al menos un inhibidor (por ejemplo trisnonylfosfito y/o propionato de tiodietileno-bis[3-(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxifenilo)]) y opcionalmente uno o más monómeros de (met)acrilato (por ejemplo, acrilato de isobornilo, acrilato de n-decilo y/o acrilato de n-octilo). El método puede comprender además controlar la reacción entre el componente alcohólico y el componente de isocianato y las cantidades de dichos componentes para lograr una relación molar de OH/NCO que sea mayor 1,05 y para proporcionar el (met)acrilato de uretano polidiénico que tiene uno o más grupos hidroxilo libres en al menos una de las cadenas. Uno o más catalizadores pueden estar presentes en la mezcla para acelerar la reacción deseada entre los grupos isocianato del componente de isocianato y los grupos hidroxilo del componente alcohólico. Las sustancias reaccionantes se pueden combinar y mantener a una temperatura y durante un tiempo eficaz para completar esta reacción (como consecuencia del exceso molar de OH en relación con el NCO, la reacción generalmente se considera completa cuando el nivel de NCO en el producto de reacción cae por debajo de 0,06% en peso).

Según una realización (como cuando un compuesto etilénicamente insaturado con funcionalidad hidroxilo se utiliza como una sustancia reaccionante), un componente de isocianato se hace reaccionar primero con un compuesto etilénicamente insaturado con funcionalidad monohidroxilo tal como acrilato de 2-hidroxietilo (opcionalmente, en

presencia de uno o más monómeros de (met)acrilato sin funcionalidad hidroxilo u otros diluyentes) hasta que se consume el compuesto etilénicamente insaturado con funcionalidad monohidroxilo (es decir, ha reaccionado completamente con el componente de isocianato). Después el producto de reacción intermedio así obtenido se hace reaccionar adicionalmente con al menos un oligómero o polímero polidiénico hidroxilado y opcionalmente alcoxlado para proporcionar el poliuretano etilénicamente insaturado. Este enfoque ayuda a garantizar que todo el (met)acrilato con funcionalidad monohidroxilo haya reaccionado y que el poliuretano etilénicamente insaturado tenga los grupos hidroxilo reactivos libres deseados.

Las realizaciones descritas en la presente memoria pretenden ser ejemplos de la invención y no limitaciones de la misma. Un experto en la técnica apreciará que pueden realizarse modificaciones a las realizaciones y ejemplos de la presente descripción sin apartarse del alcance de la presente descripción.

Las realizaciones de la invención están descritas anteriormente usando la expresión “que comprende” y variaciones de la misma. Sin embargo, es la intención de los inventores que la expresión “que comprende” se pueda sustituir en cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria con “que consiste en” y “que consiste esencialmente en”, sin apartarse del alcance de la invención.

Los siguientes ejemplos ilustran además las realizaciones de la invención y se deben interpretar como ilustrativos y no como limitación de los mismos.

Ejemplos

Ejemplo 1

Los componentes y cantidades respectivas usadas en el Ejemplo 1 se muestran en la Tabla 1

Tabla 1

Componente	Cantidad
Isocianato de 3-isocianometil-3,5,5-trimetilciclohexilo	46,71 gramos
Trisnonilfenilfosfito	0,47 gramos
Propionato de tiodietilen-bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo)]	0,93 gramos
Dilaurato de dibutilestaño	0,42 gramos
Acrilato de 2-hidroxietilo	24,87 gramos
Krasol® HLBH-P3000 suministrado por Cray Valley	393 gramos

La relación molar OH/NCO en este ejemplo fue 1,07. Primero, 46,71 gramos de isocianato de 3-isocianometil-3,5,5-trimetilciclohexilo, 0,47 gramos de trisnonilfenilfosfito (inhibidor), 0,93 gramos de propionato de tiodietilen-bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo)] (Irganox® 1035; inhibidor) y 0,42 gramos de dilaurato de dibutilestaño (catalizador) se cargaron en un matraz de reacción de 1 L dotado de un agitador, embudo de adición de líquidos, termómetro y tubo de entrada de gas. Esta mezcla se calentó a 40°C con agitación e inyección de aire seco. A continuación se cargaron 24,87 gramos de acrilato de 2-hidroxietilo durante 25 minutos. Tras la emisión de calor, el matraz se calentó a 60°C y se mantuvo durante 30 minutos. Después se cargaron durante 30 minutos 393 gramos de 1,3-butadieno, homopolímero, hidrogenado, rematado en 2-hidroxietilo (Krasol® HLBH-P3000). Tras la emisión de calor, el reactor se calentó a 85°C. La reacción se mantuvo a 85°C durante al menos 3 horas, hasta que el nivel de % de NCO fue igual o inferior a 0,06%. El calentador y la agitación se apagaron. Una vez que la temperatura del reactor se enfrió a 60°C, el producto se vertió en un recipiente y se realizaron pruebas sobre las propiedades finales.

Propiedades del Ejemplo 1

El producto resultante era un líquido transparente que tenía una viscosidad de 37900 cP (mPa.s) a 60°C (medida mediante un viscosímetro Brookfield).

El peso molecular y polidispersidad del Ejemplo 1 se determinaron mediante cromatografía de permeabilidad en gel convencional (GPC). Una pequeña muestra se disolvió en tetrahidrofurano (THF) y se inyectó en un cromatógrafo de líquidos (Serie Agilent 1100) dotado de columnas de GPC HP PLGel® (5 µm, 100A, 250x4,6 mm; 3 µm MiniMix-E, 250x4,6 mm y 5 µm MiniMix-D, 250x4,6 mm). Los componentes de la muestra se separaron mediante columnas de GPC en función de sus tamaños moleculares en disolución. Los componentes se detectaron mediante un detector de índice de refracción Hewlett-Packard 1047A® y se registraron mediante el software Agilent HPLC Chemstation® and Polymer Laboratories. Se usaron patrones de poli(estireno) de peso molecular conocido y dispersidad estrecha para generar una curva de calibración. Los resultados de estas pruebas se dan en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2 – Peso molecular y polidispersidad del Ejemplo 1

	Mn	Mw	Polidispersidad
Ejemplo 1	8333	12561	1,51

El color y la transparencia del Ejemplo 1 se determinaron mediante un espectrofotómetro HunterLab (ColorQuest® XE) como sigue. Una cubeta de cuarzo de 20 mm se llenó con la muestra y después se colocó en el soporte de la
 5 abertura del instrumento. El color y transparencia de las muestras se midieron mediante el espectrofotómetro ColorQuest® XE. Se usó metanol (calidad HPLC) como agente de estandarización. Los resultados del Ejemplo 1 son 1,7 de valor de opacidad y 9,7 APHA.

El valor de OH del Ejemplo se determinó mediante un autovalorador Radiometer TitrLab® TM865. Una muestra de
 10 4-5 gramos se disolvió en 25 ml de tetrahidrofurano (THF), después se añadieron volumétricamente 25 ml de reactivo de isocianato de p-toluensulfonilo (TSI) y se agitó durante 10 minutos. La muestra se valoró después con hidróxido de tetrabutilamonio de concentración 0,25 M. Los resultados se indicaron en mg de KOH/g por el autovalorador. Se encontró que el Ejemplo 1 tenía un valor de OH de 2,4 mg de KOH/g.

Ejemplo 2

Los componentes y cantidades respectivas usadas en el Ejemplo 2 se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Componente	Cantidad
Isocianato de 3-isocianometil-3,5,5-trimetilciclohexilo	149,47 gramos
Mezcla de acrilato de n-decilo y acrilato de n-octilo (relación peso/peso: 50/50)	178,53 gramos
Trisnionilfenilfosfito	2,14 gramos
Propionato de tiodietilen-bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo)]	4,29 gramos
Dilaurato de dibutilestaño	1,71 gramos
Acrilato de 2-hidroxietilo	79,57 gramos
Krasol® HLBH-P3000	1369,61 gramos

La relación molar OH/NCO en este ejemplo fue 1,12.

Primero, 149,47 gramos de isocianato de 3-isocianometil-3,5,5-trimetilciclohexilo, 178,53 gramos de mezcla de
 20 acrilato de n-decilo y acrilato de n-octilo, 2,14 gramos de trisnionilfenilfosfito, 4,29 gramos de propionato de tiodietilen-bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo)] y 1,71 gramos de dilaurato de dibutilestaño se cargaron en un matraz de reacción de 3 L dotado de un agitador, embudo de adición de líquidos, termómetro y tubo de entrada de gas. Esta mezcla se calentó a 40°C con agitación e inyección de aire seco. A continuación se cargaron 79,57 gramos de acrilato de 2-hidroxietilo durante 25 minutos. Tras la emisión de calor, el matraz se calentó a 60°C y se mantuvo durante 30 minutos. Después se cargaron 1369,61 gramos de Krasol® HLBH-P3000 durante 30 minutos.
 25 Tras la emisión de calor, el reactor se calentó a 80°C. La reacción se mantuvo a 80°C durante al menos 2 horas, hasta que el nivel de % de NCO fue igual o inferior a 0,016%. El calentador y la agitación se apagaron. Una vez que la temperatura del reactor se enfrió a 60°C, el producto se vertió en un recipiente y se realizaron pruebas sobre las propiedades finales.

Propiedades del Ejemplo 2

Los valores de peso molecular, polidispersidad, color, transparencia y OH se midieron usando los mismos
 30 procedimientos que los descritos anteriormente para el Ejemplo 1. El producto resultante fue un líquido ópticamente transparente que tenía una viscosidad de 3470 cps a 60°C; un color de 10,8 APHA y un valor de opacidad de 0,4 a temperatura ambiente y un valor de OH de 8,6 mg de KOH/g. Los resultados de GPC se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4 – Peso molecular y polidispersidad del Ejemplo 2

	Mn	Mw	Polidispersidad
Ejemplo 2	7074	9532	1,35

Transparencia óptica de las películas

5 Los productos resultantes se formularon con Irgacure 184 al 5%. La muestras se redujeron a películas de PET, seguido por curado con lámpara H de mercurio INPRO a una velocidad de 20 pies por minuto (6,096 metros por minuto). La energía de curado es aproximadamente 2 mJ/cm². Se desarrollaron películas delgadas independientes y se probó que eran de aproximadamente 8 mils (0,2032 mm). Los espectros UV-vis de las películas independientes se registraron mediante un espectrofotómetro UV-Vis Agilent 8453. La transparencia óptica del Ejemplo 2 puede alcanzar una transmitancia superior al 90% en frecuencia de 430 nm a 750 nm, más específicamente, 91,0% a 430 nm, 92,1% a 450 nm, 93,8% a 600 nm y 93,9% a 700 nm como se muestra en la Figura 1.

REIVINDICACIONES

1. Un producto de reacción, que es un oligómero o polímero de poliuretano etilénicamente insaturado, en donde dicho producto de reacción resulta de la reacción de:

A) un componente alcohólico que comprende:

5 A1) al menos un oligómero o polímero polidiénico hidroxilado y opcionalmente alcoxilado hidroxilado, en particular diol, siendo opcionalmente hidrogenado dicho polidieno; y

A2) al menos un compuesto etilénicamente insaturado con funcionalidad hidroxilo, en particular hidroxílico monofuncional, que es un monómero u oligómero, que tiene al menos una insaturación etilénica, preferiblemente al menos un (met)acrilato; y

10 B) un componente de isocianato que comprende al menos un poli(isocianato) con una funcionalidad de al menos 2, en donde la relación molar OH/NCO es mayor que 1,05;

en donde dicho producto de reacción comprende un oligómero o polímero de poliuretano etilénicamente insaturado, que contiene uno o más grupos hidroxilo libres reactivos por cadena y una o más insaturaciones etilénicas derivadas de A2), por cadena, en donde dicho oligómero o polímero de poliuretano etilénicamente insaturado se representa por la siguiente Fórmula (I):

15 (1) $X^1-O-R^1-O-[-C(=O)-NH-R^2-NH-C(=O)-O-R^3-O-]_n-X^2$ en donde

X^1 y X^2 son cada uno independientemente H o $-C(=O)-NH-R^4-NH-C(=O)-O-R^5-[O-C(=O)-C(R^6)=CH_2]_m$, sujeto a la condición de que al menos uno de X^1 y X^2 sea H;

n es un número entero de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 10;

20 m puede variar de 1 a 5;

R^1 y R^3 son cada uno independientemente un segmento polidiénico, un segmento polidiénico alcoxilado o un segmento de poli(oxialquileo), sujeto a la condición de que al menos uno de R^1 o R^3 sea un segmento polidiénico o un segmento polidiénico alcoxilado, opcionalmente con dicho segmento polidiénico hidrogenado;

R^2 y R^4 son cada uno independientemente un residuo orgánico de un diisocianato;

25 R^5 es alquileo (C_2-C_{10}) o éter dialquilénico y R^6 es H o metilo,

con un valor de OH entre 1,01 y 20 mg de KOH/g y con un peso molecular medio numérico M_n en el intervalo de 1000 a 100000 Daltons y en donde al menos 75% de los segmentos R^1 y R^3 son segmentos polidiénicos y/o polidiénicos alcoxilados.

30 2. El producto de reacción según la reivindicación 1, en donde dicho polímero u oligómero de poliuretano etilénicamente insaturado de la Fórmula (I) está presente en forma de una mezcla con un segundo polímero u oligómero de poliuretano de acuerdo con la Fórmula (I) excepto que ni X^1 ni X^2 es H, siendo ambos X^1 y X^2 idénticos y correspondientes a un grupo uretano que contiene 1 a 5 grupos (met)acrilato de acuerdo con: $-C(=O)-NH-R^4-NH-C(=O)-O-R^5-[O-C(=O)-C(R^6)=CH_2]_m$ con R^4 , R^5 y R^6 que son como se han definido en la reivindicación 1.

35 3. El producto de reacción según la reivindicación 1 ó 2, en donde dichos grupos hidroxilo libres reactivos son grupos OH terminales enlazados directamente a dicho oligómero o polímero polidiénico hidroxilado y opcionalmente alcoxilado A1).

4. El producto de reacción según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicho oligómero o polímero polidiénico hidroxilado y opcionalmente alcoxilado A1) es un oligómero o polímero polidiénico hidrogenado hidroxilado y opcionalmente alcoxilado.

40 5. El producto de reacción según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicho oligómero o polímero polidiénico hidroxilado y opcionalmente alcoxilado A1) es un oligómero o polímero polibutadiénico hidroxilado y opcionalmente alcoxilado.

45 6. El producto de reacción según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde dicho poli(isocianato) de dicho componente de isocianato B) se selecciona del grupo que consiste en poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos y sus combinaciones.

7. El producto de reacción según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde dicho compuesto etilénicamente insaturado con funcionalidad hidroxilo A2), en particular un compuesto hidroxílico monofuncional A2), tiene una funcionalidad (met)acrilato que varía de 1 a 5 y se selecciona del grupo que consiste en (met)acrilatos de hidroxialquilo; (met)acrilatos de hidroxialquilo alcoxilado; (met)acrilatos epoxídicos con funcionalidad hidroxilo; (met)acrilatos multifuncionales con funcionalidad hidroxilo; (met)acrilatos de uretano con funcionalidad hidroxilo;

(met)acrilatos de poliéter con funcionalidad hidroxilo y (met)acrilatos de poliéster con funcionalidad hidroxilo.

8. El producto de reacción según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde dicho poliuretano tiene de 1 a 15 insaturaciones etilénicas por cadena.

5 9. El producto de reacción de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde ningún segmento de poli(alcoxileno) está presente.

10. Una composición curable que comprende el producto de reacción como se ha definido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

11. La composición curable según la reivindicación 10, en donde es curable por radiación o por curado con peróxido o curado dual o curado con compuestos reactivos con hidroxilo.

10 12. La composición curable de la reivindicación 11, en donde es curable por radiación seleccionada de radiación UV, láser, LED o EB (haz de electrones).

15 13. La composición curable según la reivindicación 10 ó 12, en donde es una composición revestidora o una composición adhesiva, en particular para dispositivos electrónicos o como componente para/en paneles solares o como componente de batería o de microcircuitos de impresión por inyección de tinta, o una composición sellante o una composición encapsulante.

20 14. La composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en donde además comprende al menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en diluyentes reactivos, diluyentes no reactivos, cargas, colorantes, pigmentos, agentes de mateado, agentes adherentes, plastificantes, modificadores de la reología, antioxidantes, estabilizantes, agentes humectantes, agentes de fluidez, activadores de adherencia, catalizadores e iniciadores.

15. Un material que comprende la composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en donde dicho material se selecciona del grupo que consiste en revestimientos, en particular pinturas o barnices, o que consiste en adhesivos, selladores, masillas, composiciones de artes gráficas, tintas, composiciones de planchas de impresión flexográfica y composiciones encapsulantes.

25 16. El material según la reivindicación 15, en donde es un adhesivo para dispositivos electrónicos o un componente de paneles solares o un componente de batería o de microcircuitos de impresión por inyección de tinta.

17. Un dispositivo electrónico, en donde comprende el adhesivo según la reivindicación 16.

30 18. Un método para fabricar un poliuretano etilénicamente insaturado como se ha definido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el método comprende hacer reaccionar un componente alcohólico A) con un componente de isocianato B), en donde la relación molar de OH/NCO es superior a 1,05 y en donde

- el componente alcohólico A) comprende:

A1) al menos un oligómero o polímero polidiénico hidroxilado y opcionalmente alcoxilado hidroxilado, en particular diol; y

35 A2) al menos un compuesto etilénicamente insaturado con funcionalidad hidroxilo, que es un monómero u oligómero, en particular monohidroxilado, que contiene al menos una insaturación etilénica; y

- el componente de isocianato B) comprende al menos un poli(isocianato) con una funcionalidad de al menos 2, en particular 2.

40 19. El método de la reivindicación 18, que comprende además la formación de una mezcla, en donde la mezcla comprende el componente alcohólico A), el componente de isocianato B), al menos un catalizador, opcionalmente al menos un inhibidor y opcionalmente uno o más monómeros con funcionalidad de (met)acrilato como diluyente.

20. El método de la reivindicación 19, en donde A2) y el componente de isocianato B) se hacen reaccionar para formar un producto intermedio y el producto intermedio después se hace reaccionar con A1).

45 21. Uso del producto de reacción como se ha definido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en revestimientos o composiciones adhesivas para dispositivos electrónicos o como componente en paneles solares o como componente de batería o de microcircuitos de impresión por inyección de tinta.

22. Uso según la reivindicación 21, en donde lo es en dispositivos de pantalla táctil.

23. Un adhesivo, en donde resulta del uso de al menos un producto de reacción como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o de una composición curable como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14.

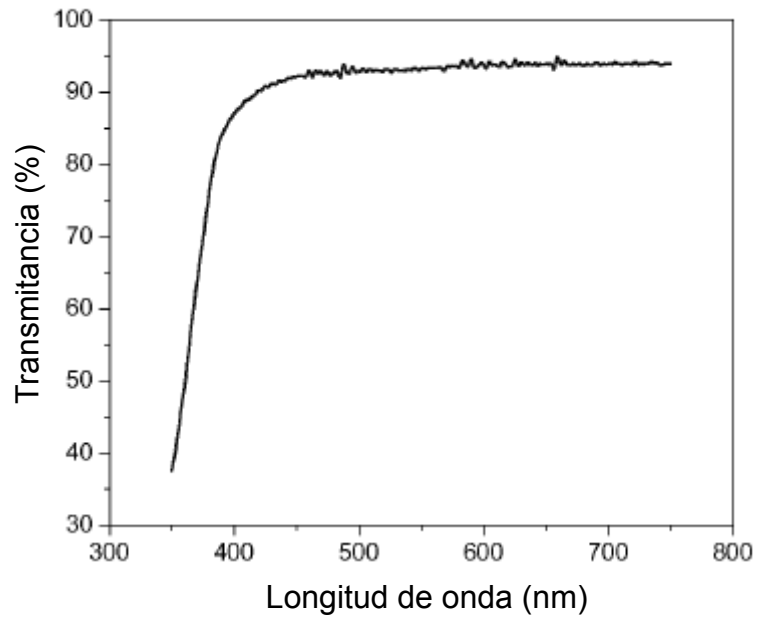


Figura 1