

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 595**

51 Int. Cl.:

B01J 31/02 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

C08G 18/22 (2006.01)

C08G 18/62 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.09.2010 PCT/EP2010/062779**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2011 WO11032837**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.09.2010 E 10747638 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 2477738**

54 Título: **Catalizadores quelantes de titanio fotolatentes**

30 Prioridad:

15.09.2009 EP 09170294

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

23.07.2019

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**HINTERMANN, TOBIAS;
BAUER, DIDIER;
CARROY, ANTOINE;
LORDELOT, CAROLINE y
KOHLI STECK, RACHEL**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 720 595 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

Catalizadores quelantes de titanio fotolátentes

La presente invención se refiere a nuevos compuestos catalizadores fotolátentes y su aplicación como catalizadores, en particular para el entrecruzamiento de poliuretano de 2 componentes.

5 En la técnica se conoce la preparación, por ejemplo, de poliuretanos (PU) mediante el entrecruzamiento de componentes de isocianato con polioles, incluyendo cualquier compuesto con función hidroxilo y también polioles, en presencia de un catalizador organometálico, en particular de estaño. Se conocen catalizadores correspondientes a partir de muchas publicaciones, por ejemplo, los documentos US2005/0282700, US5545600, US4292252, etc. El mismo tipo de catalizador organometálico también se puede usar para catalizar el entrecruzamiento mediante otras reacciones de condensación o adición, tales como por ejemplo aglomerantes de siloxano modificado, ya que se utilizan en adhesivos o sellantes de entrecruzamiento de silano, como se describe, por ejemplo, en el documento WO2006/136211.

15 Los catalizadores estándar utilizados en la actualidad se basan en compuestos de Sn. Estos catalizadores no están latentes y, por lo tanto, la reacción entre el polioli y los poliisocianatos se acelera tan pronto como se agrega el catalizador. Después de un corto tiempo de reacción (alrededor de 0,5 h a 2 h, dependiendo de las concentraciones y las condiciones), la reacción se completa. Este tiempo de reacción limita la ventana de trabajo con el sistema de resina después de que se haya producido la mezcla.

20 Por lo tanto, es altamente deseable poder desencadenar la reacción solo bajo demanda a través de una activación externa tal como calor o luz. Esto permitiría extender idealmente la ventana de trabajo con la mezcla de resinas hasta que se active el desencadenador externo.

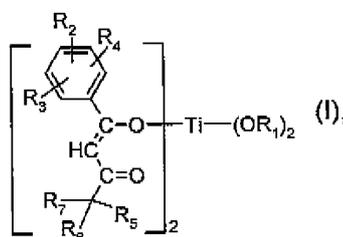
Un problema adicional que subyace a la invención reside en la presión legislativa sobre los catalizadores de estaño debido a los problemas medioambientales planteados por estos productos. Una tendencia general observada en esta industria es el reemplazo de los catalizadores de estaño por metales alternativos, menos o no perjudiciales para el medio ambiente.

25 Los catalizadores fotolátentes para el entrecruzamiento de PU se han descrito en la técnica anterior (por ejemplo, los documentos WO2007/147851 y WO2009/050115). Estos catalizadores pueden ser activados por irradiación con luz UV. La técnica anterior describe principalmente catalizadores de estaño fotolátentes, pero también catalizadores de Bi, Zr, Al y Ti. Sólo se describen muy pocos ejemplos de catalizadores de Ti fotolátentes. Estos catalizadores de Ti muestran un buen comportamiento fotolátente, sin embargo, las formulaciones de PU que los contienen proporcionan una vida útil insuficiente.

30 Se ha encontrado ahora que los complejos específicos de quelato de Ti también proporcionan una estabilidad de vida útil suficiente.

La invención se define en y por medio de las reivindicaciones adjuntas.

por lo tanto, la presente invención reside en un compuesto de catalizador de quelato de Ti de Fórmula I



35 en la que

R₁ denota fenilo, ambos de los cuales están sustituidos con uno o más R'₂, R'₃ o R'₄;

40 o los dos R₁ juntos son alquileo C₁-C₈ lineal o ramificado no sustituido, alquileo C₁-C₈ lineal o ramificado que está sustituido con uno o más fenilo o benzoilo, o los dos R₁ juntos son fenileno o bifenileno, en donde dicho fenileno o bifenileno no están sustituidos o están sustituidos por uno o más R'₂, R'₃ o R'₄;

R₂, R₃ y R₄, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ o alcoxi C₁-C₁₂ lineal o ramificado;

R'₂, R'₃ y R'₄, independientemente entre sí, son hidrógeno o alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado;

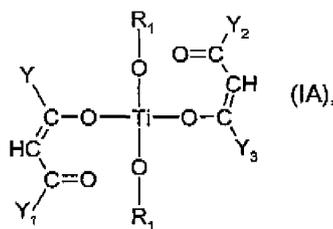
R₅, R₆ y R₇, independientemente entre sí, son hidrógeno o alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, siempre que no más de uno de R₅, R₆ y R₇ sea hidrógeno.

5 Los compuestos de quelato de Ti de la fórmula I difieren de la técnica anterior en la naturaleza del sustituyente OR₁. OR₁ es un fenolato, o los dos ligandos OR₁ están unidos covalentemente para formar un ligando bidentado. Se ha descubierto sorprendentemente que los compuestos de Ti fotolátentes de la presente invención tienen una vida útil más larga, pero una fotolátencia equivalente en comparación con el estado de la técnica.

10 Se describe el uso de combinaciones específicas de los compuestos de quelato de Ti con un exceso (1-50% p/p) de ligandos de quelato específicos que conducen a una mejora significativa de la vida útil de la formulación mientras se mantiene una buena fotolátencia del catalizador. Se encontró sorprendentemente que la adición de solo una pequeña cantidad de aditivos de 1,3-dicetona específicos a los compuestos de Ti de fotolátencia conduce a una vida útil más larga, pero una fotolátencia equivalente en comparación con el estado de la técnica.

Se describe adicionalmente una formulación de catalizador de quelato de Ti, que comprende

15 (i) al menos un compuesto de la fórmula IA

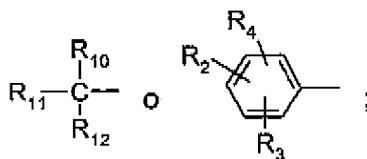


en la que

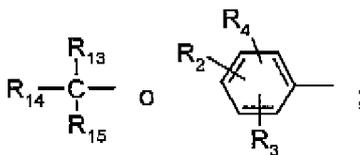
R₁ denota fenilo o naftilo, ambos de los cuales están sustituidos con uno o más R'₂, R'₃ o R'₄;

20 o los dos R₁ juntos son alquilenos C₁-C₈ lineal o ramificado no sustituido, alquilenos C₁-C₈ lineal o ramificado que está sustituido con uno o más fenilo o benzoilo, o los dos R₁ juntos son fenileno o bifenileno, en donde dicho fenileno o bifenileno no están sustituidos o están sustituidos por uno o más R'₂, R'₃ o R'₄;

Y es

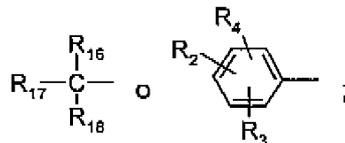


Y₁ es

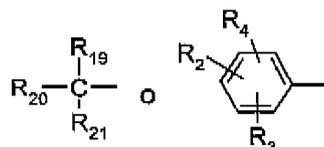


25

Y₂ es



Y₃ es

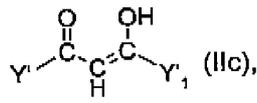
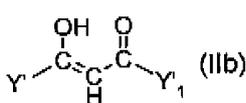
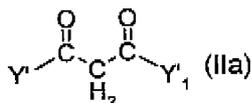


5 R₂, R₃ y R₄, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ o alcoxi C₁-C₁₂ lineal o ramificado;

R'₂, R'₃ y R'₄, independientemente entre sí, son hidrógeno o alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado;

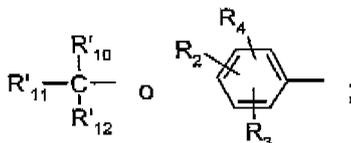
R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₀ y R₂₁, independientemente entre sí, son alquilo C₁-C₄; y

(ii) al menos un compuesto de ligando quelato de Fórmula IIa, IIb o IIc

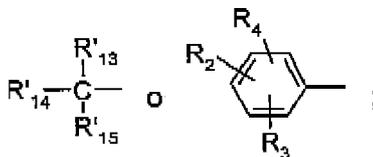


10 en la que

Y' es



Y'₁ es



15 y

R'₁₀, R'₁₁, R'₁₂, R'₁₃, R'₁₄ y R'₁₅ tienen uno de los significados dados para R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅.

El alquilo C₁-C₂₀ es lineal o ramificado o cíclico y es, por ejemplo, alquilo C₁-C₁₈, C₁-C₁₄, C₁-C₁₂, C₁-C₈, C₁-C₆ o C₁-C₄. Los ejemplos son metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, por ejemplo, ciclopentilo, hexilo, por ejemplo, ciclohexilo, heptilo, 2,4,4-trimetilpentilo, 2-etilhexilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, octadecilo e icosilo, preferiblemente metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo.

20 El alquilo C₁-C₁₈, el alquilo C₁-C₁₄, el alquilo C₁-C₁₂, el alquilo C₁-C₈, el alquilo C₁-C₆ y el alquilo C₁-C₄ tienen los mismos significados que se dieron anteriormente para el alquilo C₁-C₂₀ hasta el número correspondiente de átomos de carbono.

El arilo C₆-C₁₄ es por ejemplo fenilo, naftilo, antrilo o fenantrilo, en particular fenilo o naftilo, preferiblemente fenilo.

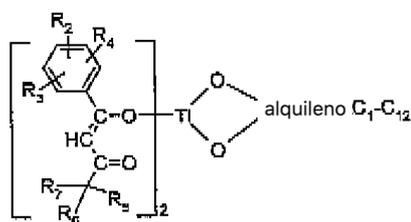
El arilo C₆-C₁₄ que está sustituido con uno o más R'₂, R'₃ o R'₄ está sustituido, por ejemplo, 1-5 veces, por ejemplo, 1-4 veces o una, dos o tres veces con R'₂, R'₃ o R'₄. Los sustituyentes están unidos, por ejemplo, en las posiciones 2,4,6; 2,6; 2,4; 2,5; 2,3,4; 2; 4 o 5 del anillo fenilo.

- 5 Alquileno C₁-C₁₂ es alquileno lineal o ramificado, por ejemplo, metileno, etileno, propileno, 1-metiletileno, 1,2-dimetiletileno, 1,1,2,2-tetrametiletileno 1,4-dimetil-butileno, 1,3-dimetilpropileno, butileno, 1-metilpropileno, 2-metilpropileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno o dodecileno, en particular etileno, propileno, 1,2-dimetiletileno, 1,1,2,2-tetrametiletileno, 1,4-dimetilbutileno o 1,3-dimetilpropileno.

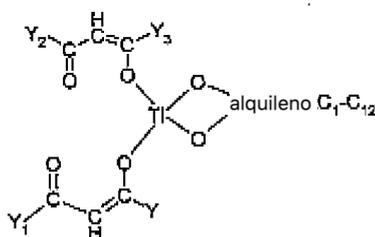
- 10 Los alcoxi C₁-C₂₀ son lineales o ramificados y son, por ejemplo, alcoxi C₁-C₁₆, C₁-C₁₂, C₁-C₈, C₁-C₆ o C₁-C₄. Los ejemplos son metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butiloxi, sec-butiloxi, iso-butiloxi, terc-butiloxi, pentiloxi, hexiloxi, heptiloxi, 2,4,4-trimetilpentiloxi, 2-etilhexiloxi, octiloxi, noniloxi dodeciloxi, hexa-deciloxi, octadeciloxi o icosiloxi, en particular metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butiloxi, sec-butiloxi, iso-butiloxi, terc-butiloxi, especialmente metoxi.

En el caso de que los dos R₁ de la fórmula I o IA juntos sean alquileno C₁-C₁₂ lineal o ramificado, por ejemplo, estructuras como

15

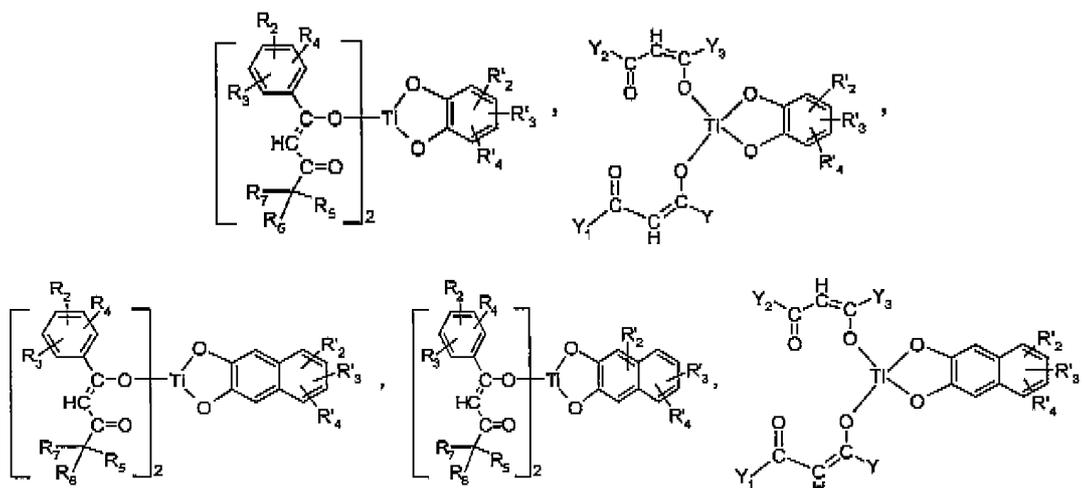


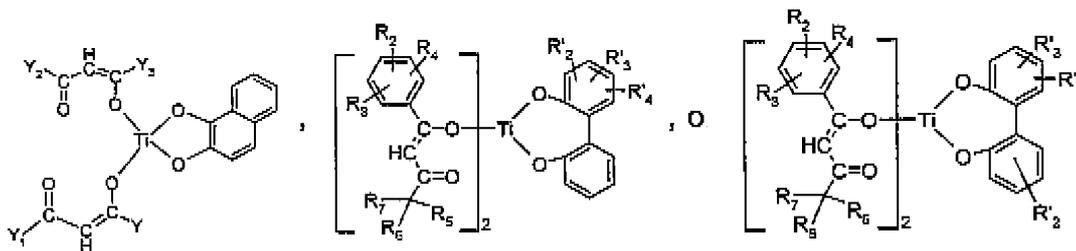
o



se forman, en las que el alquileno C₁-C₁₂ es lineal o ramificado como se definió anteriormente y está opcionalmente sustituido como se define en las reivindicaciones.

- 20 En el caso de que los dos R₁ de la fórmula I o IA juntos sean fenileno, bifenileno o naftileno, por ejemplo, estructuras como





etc., se forman.

5 Es evidente que, en caso de que el grupo arilo esté formado por más de un anillo, los sustituyentes R₂, R₃ y R₄ están situados en un solo anillo o distribuidos en los "más de un" anillos.

"Catalizador fotolátente" se refiere a un compuesto, que tras la irradiación con luz, en particular con luz de las longitudes de onda 150-800 nm, por ejemplo, 200-800 o 200-600 nm, proporciona un catalizador activo.

10 Los términos "y/o" u "o/y" en el presente contexto tienen la intención de expresar que no solo una de las alternativas definidas (sustituyentes) pueden estar presentes, sino también varias de las alternativas definidas (sustituyentes) juntas, es decir, mezclas de diferentes alternativas (sustituyentes).

El término "al menos" pretende definir uno o más de uno, por ejemplo uno o dos o tres, preferiblemente uno o dos.

El término "opcionalmente sustituido" significa que el radical al que se refiere no está sustituido o está sustituido.

15 A lo largo de esta memoria descriptiva y de las reivindicaciones que siguen, a menos que el contexto requiera lo contrario, se entenderá que la palabra "comprende", o las variaciones tales como "comprendido" o "que comprende", implican la inclusión de un entero o etapa enunciado o grupo de enteros o etapas, pero no la exclusión de cualquier otro entero o etapa o grupo de enteros o etapas.

El término "(met)acrilato" en el contexto de la presente solicitud se refiere al acrilato así como al metacrilato correspondiente.

20 Las preferencias que se refieren a los compuestos catalizadores latentes en general (y en particular de la fórmula I, IA, I', I'', IA' y IA'') como se indicó aquí anteriormente, a continuación y en el contexto de todo el texto, tienen la intención de no referirse a los compuestos como tales solamente, sino a todas las categorías de las reivindicaciones. Esto es a las composiciones, que comprenden los compuestos catalizadores latentes, así como las reivindicaciones de uso o proceso en las que se emplean dichos compuestos.

También son interesantes los compuestos de la fórmula I, en los que

25 R₁ es fenilo que está sustituido con uno o más R₂, R₃ o R₄;

o los dos R₁ juntos como alquileo C₁-C₂₀ lineal o ramificado no sustituido o sustituido son -C(R₂₂)₂-(CH₂)_n-C(R₂₂)₂;

n es un número entero 1-3;

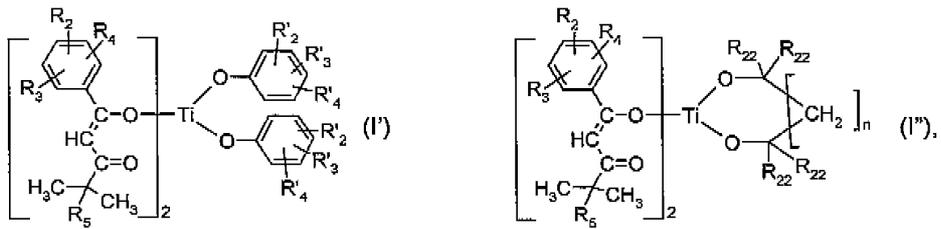
R₂₂, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo C₁-C₄, en particular metilo, fenilo o benzoilo;

R₂, R₃, R₄, R₂', R₃' y R₄' independientemente entre sí son como se han definido anteriormente,

30 R₅ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, fenilo o halógeno, en particular R₅ es metilo; y

R₆ y R₇ son metilo.

Por ejemplo, compuestos de la fórmula I' y I''



en la que

R₂, R₃, R₄, R'₂, R'₃, R'₄, R₅, R₂₂ y n son como se han definido anteriormente.

5 Preferiblemente en la Fórmula I, I' y I'' R'₂, R'₃ y R'₄ independientemente entre sí son hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄.

En la fórmula I'', R₂₂ es preferiblemente hidrógeno, alquilo C₁-C₄, en particular metilo o fenilo y n preferiblemente es 1 o 2.

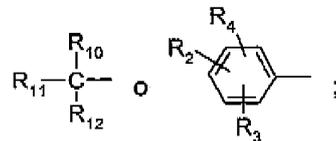
También son interesantes los compuestos de la fórmula IA, en los que

R₁ es fenilo que está sustituido con uno o más R'₂, R'₃ o R'₄;

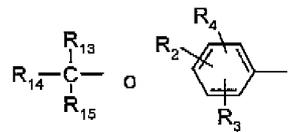
10 o los dos R₁ juntos como alquileno C₁-C₂₀ lineal o ramificado no sustituido o sustituido son -C(R₂₂)₂-(CH₂)_n-C(R₂₂)₂;-
n es un número entero 1-3;

R₂₂, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo C₁-C₄, en particular metilo, fenilo o benzoilo.

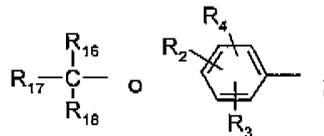
Y es



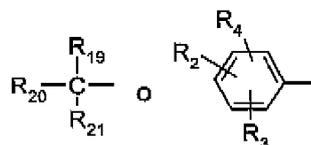
15 Y₁ es



Y₂ es



Y₃ es



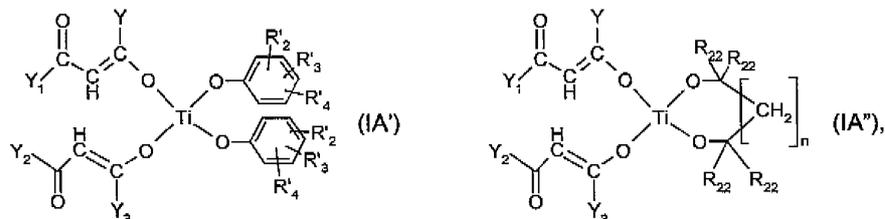
20

R₂, R₃, R₄, R'₂, R'₃ y R'₄ independientemente entre sí son como se han definido anteriormente,

R₁₀, R₁₁, R₁₃, R₁₄, R₁₆, R₁₇, R₁₉ y R₂₀ en particular son metilo; y

R₁₂, R₁₅, R₁₈ y R₂₁ son metilo.

Por ejemplo, los compuestos de la fórmula IA' e IA''



5

en la que

Y, Y₁, Y₂, Y₃, R'₂, R'₃, R'₄, R₂₂ y n son como se han definido anteriormente.

Son interesantes en particular los compuestos de la fórmula I como se definió anteriormente, en la que

R₁ es fenilo que está sustituido con uno o más R'₂, R'₃ o R'₄;

10 o los dos R₁ en conjunto son alquileo C₁-C₆ lineal o ramificado no sustituido, el alquileo C₁-C₆ lineal o ramificado que está sustituido con uno o más fenilo o benzoilo, o los dos R₁ en conjunto son bifenileno;

R₂, R₃ y R₄, independientemente entre sí, son hidrógeno o alcoxi C₁-C₄;

R'₂, R'₃, R'₄ independientemente entre sí son hidrógeno o alquilo C₁-C₄;

R₅, R₆ y R₇ son alquilo C₁-C₄, en particular metilo.

15 Además, es interesante una formulación de catalizador de quelato de Ti como se describió anteriormente, en la que en los compuestos de fórmula IA

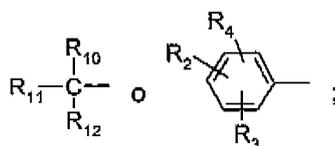
R₁ es fenilo que está sustituido con uno o más R'₂, R'₃ o R'₄;

o los dos R₁ en conjunto son alquileo C₁-C₆ lineal o ramificado no sustituido, el alquileo C₁-C₆ lineal o ramificado que está sustituido con uno o más fenilo o benzoilo, o los dos R₁ en conjunto son bifenileno;

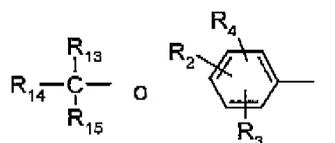
20 R₂, R₃ y R₄, independientemente entre sí, son hidrógeno o alcoxi C₁-C₄;

R'₂, R'₃, R'₄ independientemente entre sí son hidrógeno o alquilo C₁-C₄;

Y es

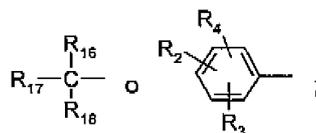


Y₁ es

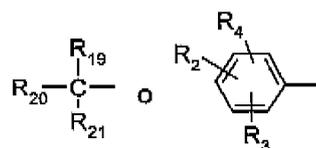


25

Y₂ es



Y₃ es

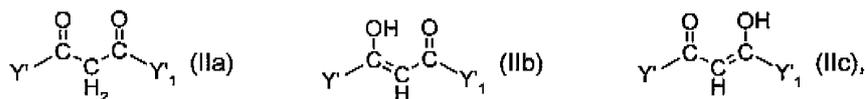


5 R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₀ y R₂₁ son alquilo C₁-C₄, en particular metilo.

De particular interés es una formulación de catalizador de quelato de Ti, que comprende

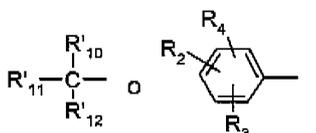
(i) al menos un compuesto de la fórmula I, como se definió anteriormente; y

(ii) al menos un compuesto de ligando quelato de fórmula IIa, IIb o IIc

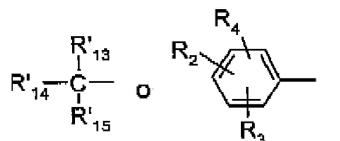


10 en la que

Y' es



Y₁ es



15 y

R'₁₀, R'₁₁, R'₁₂, R'₁₃, R'₁₄ y R'₁₅ tienen uno de los significados dados para R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅.

20 R₁ es preferiblemente fenilo que está sustituido con uno o más R'₂, R'₃ o R'₄; o los dos R₁ juntos son alquileo C₁-C₈ lineal o ramificado no sustituido, alquileo C₁-C₈ lineal o ramificado que está sustituido con uno o más fenilo o benzoilo, o los dos R₁ juntos son fenileno o bifenileno, en particular bifenileno, en donde dicho fenileno o el bifenileno no está sustituido o está sustituido con uno o más R'₂, R'₃ o R'₄.

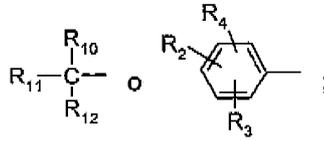
R₂, R₃ y R₄, por ejemplo, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado o alcoxi C₁-C₁₂; en particular hidrógeno o alcoxi C₁-C₄.

R'₂, R'₃ y R'₄, por ejemplo, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ o alcoxi C₁-C₁₂ lineal o ramificado, en particular hidrógeno o alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado.

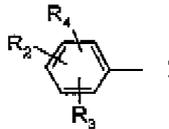
R₅, R₆ y R₇ independientemente entre sí, por ejemplo, son hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado, en particular alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, especialmente metilo. Por ejemplo, dos de los radicales R₅, R₆ y R₇ son alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, especialmente metilo, y el otro (tercer) radical es hidrógeno.

Y es

5

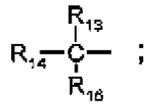
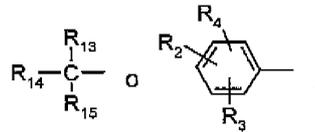


en particular

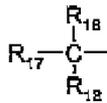


Y₁ es

10 en particular

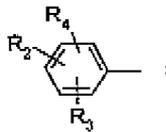


Y₂ es

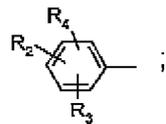


o

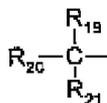
15



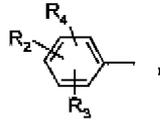
en particular



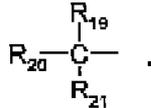
Y₃ es



o



en particular



5

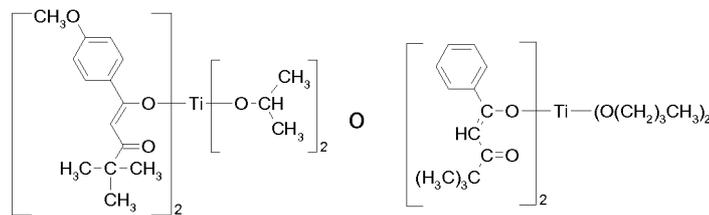
R₁₀, R₁₁, R₁₂, preferiblemente independientemente entre sí, son alquilo C₁-C₄, en particular metilo.

R₁₃, R₁₄, R₁₅, independientemente entre sí, son preferiblemente alquilo C₁-C₄, en particular metilo.

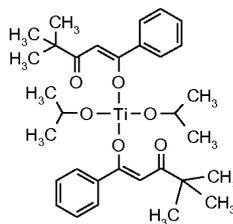
R₁₆, R₁₇, R₁₈, independientemente entre sí, son preferiblemente alquilo C₁-C₄, en particular metilo.

R₁₉, R₂₀ y R₂₁, independientemente entre sí, son preferiblemente alquilo C₁-C₄, en particular metilo.

10 Los compuestos de la presente invención se pueden preparar por métodos conocidos, por ejemplo, por reacciones de intercambio de ligando de compuestos específicos de quelato de Ti conocidos, como por ejemplo se describe en el documento WO2009/050115



(véase los ejemplos 57 y 55 del documento WO2009/050115) o el compuesto A

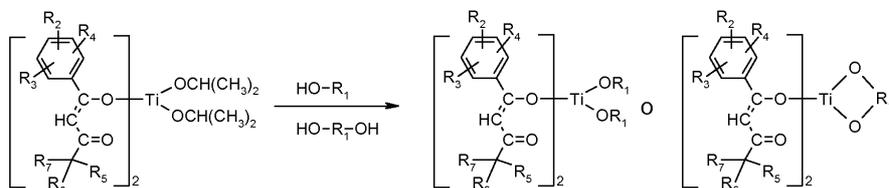


15

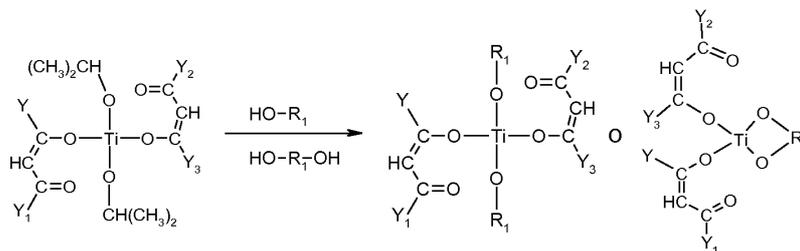
(para la preparación véase más abajo en los ejemplos específicos).

Los compuestos de acuerdo con la presente invención se preparan a partir de estos compuestos (o compuestos similares con los sustituyentes correspondientes) haciéndolos reaccionar con los fenoles apropiados o alcoholes difuncionales quelantes. La reacción de intercambio de ligando tiene lugar de forma espontánea o el alcohol inferior se elimina de forma azeotrópica y se reemplaza por el fenol, o alcohol difuncional quelante. El experto en la materia está familiarizado con tales reacciones y las condiciones de las mismas.

20

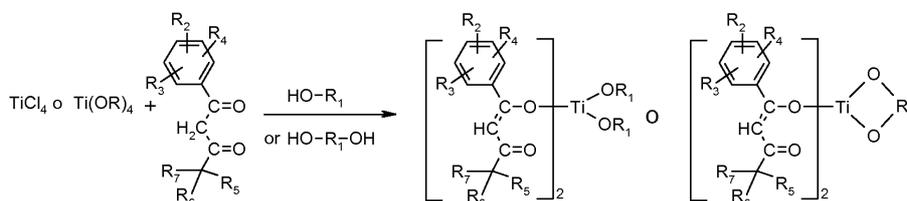


Las definiciones de R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ se proporcionan como anteriormente.



Las definiciones de R₁, Y, Y₁, Y₂, Y₃ y X se proporcionan como anteriormente.

- 5 Los compuestos de la presente invención también pueden prepararse mediante un proceso en un recipiente a partir de tetracloruro de titanio o teraalcoxido de titanio de acuerdo con el esquema



El experto en la materia está familiarizado con las condiciones y precauciones que deben tomarse en tales reacciones organometálicas.

- 10 Es, por ejemplo, ventajoso trabajar bajo una atmósfera de reacción inerte ya que, en principio, los compuestos intermedios organometálicos (alcóxidos metálicos, enolatos metálicos, etc.) son muy sensibles a la humedad. Por consiguiente, la reacción se lleva a cabo ventajosamente bajo un flujo de nitrógeno o gas argón volviendo inerte convenientemente el aparato de reacción correspondiente antes de la reacción mediante los métodos habituales, por ejemplo, mediante calentamiento seguido de evacuación.

- 15 En el aislamiento y elaboración de los productos de la presente invención, también es necesario tomar las precauciones apropiadas correspondientes, dependiendo de la estabilidad frente a la humedad y el oxígeno.

Los disolventes adecuados en los procedimientos de preparación para los compuestos de acuerdo con la presente invención son, por ejemplo, disolventes apróticos libres de agua, en particular tolueno, xileno, hexano, ciclohexano, diclorometano, dioxano y tetrahidrofurano (THF) o alcoholes sin agua, en particular metanol, etanol, propanol, butanol o alcohol isopropílico. La reacción también se puede llevar a cabo sin usar un disolvente.

- 20 El intervalo de temperatura de reacción, por ejemplo, de 0°C hasta aproximadamente 200°C, o temperatura ambiente (por ejemplo, 20°C) a 150°C, preferiblemente temperatura ambiente a 100°C.

La presión, por ejemplo, varía desde la presión normal (760 Torr) hasta 1 mm de Hg, preferiblemente se utiliza un ligero vacío o presión normal.

- 25 Varios compuestos, que pueden usarse como compuestos intermedios en las reacciones anteriores, están disponibles comercialmente, por ejemplo, los complejos de Ti, o se preparan, por ejemplo, como se describe en el documento WO2009/050115 mencionado anteriormente.

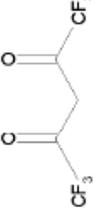
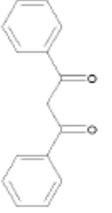
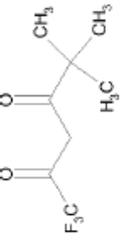
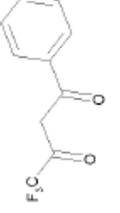
- 30 Los compuestos IIa, IIb y IIc (que describen formas tautoméricas de un compuesto) de esta invención están disponibles comercialmente o pueden prepararse por condensación de Claisen de los ésteres respectivos o ácidos carboxílicos activados y metilcetonas, una reacción bien conocida por los expertos en la técnica. Alternativamente, se pueden preparar por reordenamiento de las epoxicetonas como lo describen R. Noyori et al. en J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 2095.

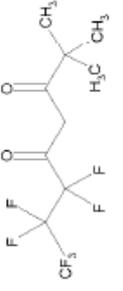
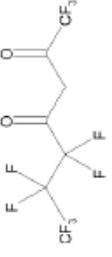
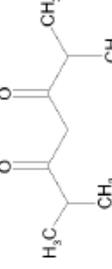
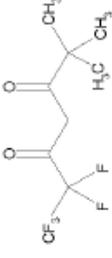
La formulación del catalizador de quelato de Ti, que comprende compuestos de la fórmula IA y compuestos de la fórmula IIa, IIb y IIc, se forma, por ejemplo, utilizando diferentes enfoques:

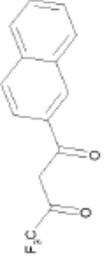
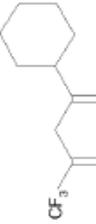
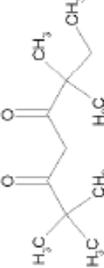
i) disolviendo un catalizador fotolátente de fórmula IA en un solvente o parte de la formulación que se va a entrecruzar y agregando el compuesto de 1,3-dicetona de fórmula IIa, IIb y IIc a esta solución o a otra parte de la formulación (o en orden inverso);

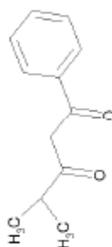
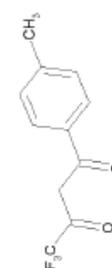
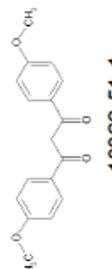
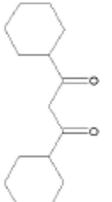
5 ii) preparando la formulación del catalizador de quelato de Ti por adelantado como una mezcla física de un catalizador fotolátente de la fórmula IA y el compuesto de 1,3-dicetona de la fórmula IIa, IIb y IIc, opcionalmente como una solución en un disolvente orgánico, por ejemplo, xileno o acetato de butilo, que puede almacenarse (la mezcla se puede preparar mezclando el compuesto de fórmula IA con la 1,3-dicetona, o mediante la adición de 1,3-dicetona durante la preparación del compuesto de la fórmula I A).

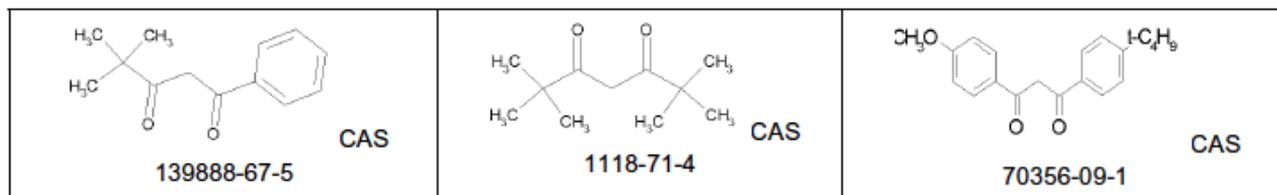
Los ejemplos adecuados para los compuestos de fórmula IIa, IIb y IIc son, por ejemplo, pero no se limitan a

 <p>CF₃ CAS 1522-22-1</p>	 <p>CAS 120-16-7</p>	 <p>CAS 22767-90-4</p>	 <p>CAS 326-06-7</p>
---	---	--	---

 <p>17587-22-3 CAS</p>	 <p>20583-66-8 CAS</p>	 <p>18362-64-6 CAS</p>	 <p>CAS2145-68-8</p>
--	--	---	--

 <p>893-06-7 CAS</p>	 <p>70086-62-3 CAS</p>	 <p>67015-16-1 CAS</p>	 <p>78579-61-0 CAS</p>
---	--	---	---

 <p>CAS13988-65-3</p>	 <p>CAS 720-94-5</p>	 <p>18362-51-1 CAS</p>	 <p>55846-67-8 CAS</p>
--	---	--	---



5 Las formulaciones del catalizador de quelato de Ti, por ejemplo, comprenden 1-50% (p/p) de la 1,3-dicetona de la fórmula IIa, IIb o IIc [que es el componente (ii)] y 99-50% (p/p) del compuesto de la fórmula I [que es el componente (i)]. Las formulaciones del catalizador de quelato de Ti preferiblemente comprenden 2-35% (p/p) de la 1,3-dicetona de fórmula IIa, IIb o IIc [que es el componente (ii)] y 98-65% (p/p) del compuesto de la fórmula I [que es el componente (i)], en particular el 5-30% de la 1,3-dicetona de la fórmula IIa, IIb o IIc [que es el componente (ii)] y 95-70% (p/p) del compuesto de fórmula I [que es el componente (i)].

10 Las presentes composiciones, y el proceso para elaborarlos entrecruzados, son útiles como encapsulantes, sellantes, adhesivos, espumas, placas de impresión y recubrimientos, especialmente para el transporte (automotriz) y recubrimientos industriales. Como recubrimientos de transporte, las presentes composiciones son útiles tanto para OEM (fabricante de equipo original) como para recubrimientos de acabado de automóviles. También se pueden utilizar como recubrimientos de imprimación. A menudo se curan bajo condiciones ambientales para obtener recubrimientos duros y se pueden usar como recubrimiento base, recubrimiento intermedio y capa superior, ya sea transparente o pigmentada. Esto los hace particularmente útiles para repintar vehículos de transporte en el campo.

15 Esta invención proporciona compuestos (foto)latentes de fórmula I como se definen en las reivindicaciones adjuntas como catalizadores para reacciones de poliadición o policondensación, que se catalizan mediante reactivos de tipo ácido de Lewis. Especialmente preferida es la reacción de polioles con isocianatos.

20 Por consiguiente, el objeto de la invención también es el uso de un compuesto catalítico de quelato de Ti como se describe en las reivindicaciones como un catalizador para reacciones de poliadición o policondensación, que son catalizadas por reactivos de tipo ácido de Lewis, en particular para el entrecruzamiento de un componente de isocianato o isotiocianato bloqueado o no bloqueado con un poliol para formar un poliuretano (PU); así como una composición polimerizable que comprende

(a) al menos un isocianato o isotiocianato bloqueado o no bloqueado,

25 (b) al menos un poliol; y

(c1) al menos un compuesto de catalizador de quelato de Ti como se describió anteriormente.

Dicha composición polimerizable además de los componentes (a), (b) y (c1) puede comprender otros aditivos (d), en particular un compuesto fotosensibilizador.

30 Las composiciones fotopolimerizables generalmente comprenden 0,001 a 15% en peso, por ejemplo, 0,05 a 15% en peso, preferiblemente 0,01 a 5% en peso, lo más preferiblemente 0,05 a 2,5%, del compuesto catalizador de quelato de Ti como se define en las reivindicaciones con base en la composición total. Las cantidades se basan en el peso total de la composición.

35 El uso de un catalizador de quelato de Ti para el entrecruzamiento de elastómeros de silicona de curado por humedad es por ejemplo, descrito por J. M. Pujol y C. Prébet en J. Adhesion Sci. Technol. 2003, 17, 261. El curado por entrecruzamiento de composiciones de silicona se utiliza en muchas aplicaciones, como sellos impermeabilizantes en construcción (GM Lucas en el documento WO02/062893 o T. Detemmerman et al., en el documento WO2008/045395), adhesivos en acristalamiento estructural, empaques en motores de automóviles, adhesivos para dispositivos electrónicos y recubrimientos antiincrustantes o repelentes a la humedad (H. Kobayashi et al., en el documento WO02/098983). Los quelatos de Ti también pueden usarse para composiciones de organopolisiloxano curables a temperatura ambiente utilizadas, por ejemplo, como selladores o agentes de recubrimiento para circuitos eléctricos y electrodos (A. Nabeta et al., en el documento WO2009/054279), para el curado de adhesivos sensibles a la presión como lo describen K. Fujimoto y K. Ueda en el documento EP1715015, o para el curado de una composición adhesiva con base en silano y resina fenólica (S. Sano et al., en el documento EP1842889). También se pueden usar para el curado de composiciones de caucho sin silicona tal como lo describe, por ejemplo, T.W. Wilson en el documento WO02/100937. Los catalizadores de quelato de Ti también se pueden usar para el curado de resinas epóxicas (W.J. Blank et al., en Journal of Coatings Technology 2002, 74, 33), por ejemplo, para resinas epóxicas anhídridas como lo

describe J.D.B. Smith en J. Applied Polym. Sci. 1981, 26, 979, o resinas epóxicas carboxílicas usadas para cintas adhesivas que se pueden activar por calor (T. Krawinkel en el documento WO2008/043660).

Otros ejemplos de reacciones de entrecruzamiento catalizadas por metal son, por ejemplo, la reacción de oligómeros terminados en siloxano con epóxidos utilizados en la fabricación de recubrimientos resistentes a la abrasión y al clima (M. Priesch en el documento DE19935471), la reacción de las resinas epóxicas con poli(dimetiloxisilanos) terminados en hidroxilo y un entrecruzador de aminopropiltrióxido de silano (M. Alagar et al., Eur. Polym. J. 2000, 36, 2449), o la reacción de los poliéteres terminados en grupos sililo hidrolizables con epoxisilanos y cetiminas (Y. Murayama, en el documento JP06049346) o selladores con función oximo-etoxi de acuerdo con lo descrito por HM Haugsby et al., en el documento EP399682. El uso de cauchos de xilosano que se vulcanizan a temperatura ambiente (RTV) para la protección contra la contaminación biológica es informado por J.M. Delehanty et al., en el documento GB2444255. Las reacciones sol-gel catalizadas por un catalizador metálico se describen, por ejemplo, por J. Mendez-Vivar, J. of Sol-Gel Sci. Technol. 2006, 38 (2), 159.

Otro objeto de la invención es un proceso para polimerizar compuestos, que son capaces de entrecruzarse en presencia de un ácido de Lewis, caracterizado porque se añade un compuesto de acuerdo con la invención a dichos compuestos y la mezcla resultante se irradia con radiación electromagnética de un intervalo de longitud de onda de 200-800 nm; en particular, un proceso en el que el componente que es capaz de entrecruzarse en presencia de un ácido de Lewis es una mezcla de (a) un componente de isocianato o isotiocianato bloqueado o no bloqueado y (b) un poliol.

Además, es interesante el proceso como se definió anteriormente, caracterizado porque en lugar de irradiar con radiación electromagnética, la mezcla se somete a un tratamiento térmico, o la mezcla se irradia con radiación electromagnética y simultáneamente con o después de la irradiación se somete a un tratamiento térmico.

Otros objetivos de la invención son un proceso como el descrito anteriormente para la preparación de adhesivos, recubrimientos, sellantes, componentes de encapsulado, tintas de impresión, planchas de impresión, espumas, compuestos de moldeo o capas fotoestructuradas, así como el uso de la composición polimerizable tal como se describió anteriormente para la preparación de adhesivos, recubrimientos, sellantes, componentes de encapsulación, tintas de impresión, planchas de impresión, espumas, compuestos de moldeo o capas fotoestructuradas.

Otro objetivo es un sustrato revestido recubierto en al menos una superficie con una composición como se describió anteriormente y una composición polimerizada o entrecruzada como se describió anteriormente. Los polioles (componente (b)) se definen generalmente como especies orgánicas poliméricas u oligoméricas con al menos dos funciones hidroxilo.

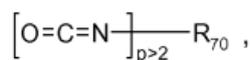
Ejemplos de polioles adecuados incluyen trimetilol propano, trimetilol etano, glicerol, 1,2,6-hexanotriol, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 2-metilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, ciclohexano-1,4-dimetilol, el monoéster de neopentilglicol y ácido hidroxipiválico, Bisfenol A hidrogenado, 1,5-pentanodiol, 3-metilpentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2,4-trimetil pentano-1,3-diol, ácido dimetilol propiónico, pentaeritritol, di-trimetilolpropano, dipentaeritritol, etc., y mezclas de los mismos.

Los polioles adecuados también incluyen los polímeros de OH hiperramificados desarrollados más recientemente.

El compuesto con función hidroxilo que comprende al menos dos grupos con función hidroxilo también puede seleccionarse, por ejemplo, entre polioles de poliéster, polioles de poliéter, por ejemplo, poli-THF-poliol, polioles de poliacrilato, polioles de poliuretano, acetobutirato de celulosa, resinas epoxídicas con función hidroxilo, compuestos alquídicos y polioles dendrímicos tal como se describe en el documento WO 93/17060. Además, oligómeros y monómeros con función hidroxilo, por ejemplo, se pueden incluir oligómeros de vinilo con función HO, como aceite de ricino y trimetilolpropano. Los polioles interesantes son polioles acrílicos y de poliéster, por ejemplo, los polioles acrílicos Joncryl® disponibles a través de BASF (por ejemplo, Joncryl® 512 o 922), o los productos Setalux® y Setal® disponibles en Nuplex Resins (por ejemplo, Setalux® 1187 XX-60, Setal® 1606 BA-80), o los productos Desmophen® disponibles a través de Bayer Material Science (por ejemplo, Desmophen® A VP LS 2350).

En el contexto de la presente invención, también se pueden emplear componentes de poliol que son adecuados en sistemas acuosos tales como, por ejemplo, poliuretano 2K de base acuosa. Dichos componentes de poliol están disponibles comercialmente, por ejemplo, a través de BASF bajo la marca registrada Joncryl®, por ejemplo, Joncryl® 8311, y también la marca registrada Luhydran®, por ejemplo, Luhydran® 5938T, así como a través de Bayer Material Science bajo la marca registrada BAYHYDROL®, por ejemplo, BAYHYDROL® XP2470.

Los componentes de isocianato adecuados (a) son, por ejemplo, isocianatos, con grupos funcionales capaces de reaccionar con hidroxilo, y están estructurados de la siguiente manera:

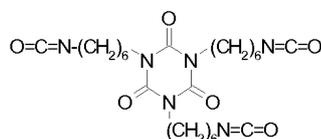


en los que R₇₀ es una estructura de hidrocarbilo.

El (poli)isocianato orgánico incluye, por ejemplo, poliisocianatos polifuncionales, preferiblemente libres, con, por ejemplo, una funcionalidad de NCO promedio de 2,5 a 5, y puede ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aralifática o aromática. Los ejemplos son di, tri o tetraisocianatos. El poliisocianato puede incluir derivados de Biuret, uretano, uretidiona e isocianurato, tales como, el isocianurato de diisocianato de hexametileno e isocianurato de diisocianato de isoforona; el aducto de 2 moléculas de un diisocianato, tal como, diisocianato de hexametileno y un diol, tal como, etilenglicol; uretidionas de diisocianato de hexametileno; uretidionas de diisocianato de isoforona o diisocianato de isoforona; el aducto de trimetilolpropano y diisocianatos de metatetrametilxileno, etc.

Los ejemplos de estos poliisocianatos orgánicos incluyen 1,6-diisocianatohexano, diisocianato de isoforona, diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de difenilmetano, 4,4'-bis(isocianato-ciclohexil)metano, 1,4-diisocianato-butano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetil pentano, 2,2,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 4,4'-diisocianato-ciclohexano, diisocianato de 2,4-hexahidrotolueno, diisocianato de 2,6-hexahidrotolueno, diisocianato de norbornano, diisocianato de 1,3-xilenilo, diisocianato de 1,4-xilileno, 1-isocianato-3-(isocianato de metilo)-1-metilciclohexano, diisocianato de m-α,α-α',α'-tetrametilxilileno, diisocianato de 1,2 propileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de 2,3 butileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de 2,2,4 trimetil hexametileno, diisocianato de 2,4,4 trimetil hexametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de omega, omega-dipropil éter, diisocianato de 1,3 ciclopentano, diisocianato de 1,2-ciclohexano, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de isoforona, 4-metil-1,3-diisocianatociclohexano, diisocianato de trans-vinilideno, dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato, 3,3'-dimetil-dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato, un diisocianato de tolueno, 1,3-bis(1-isocianato-metiletil)benceno, 1,4-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno, 1,3-bis(isocianatometil) benceno, diisocianato de xileno, 1,5-dimetil-2,4-bis(isocianatometil)benceno, 1,5-dimetil-2,4-bis(2-isocianatoetil) benceno, 1,3,5-trietil-2,4-bis(isocianatometil)benceno, 4,4'-diisocianato-difenilo, 3,3'-dicloro-4,4'-diisocianatodifenilo, 3,3'-difenil-4,4'-diisocianatodifenilo, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodifenilo, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilmetano, un diisocianatonaftaleno, los derivados mencionados anteriormente de los mismos, y mezclas de los mismos. Otros ejemplos son los poliisocianatos que tienen unidades estructurales de isocianurato, el aducto de 2 moléculas de un diisocianato, tal como el diisocianato de hexametileno o el diisocianato de isoforona, y un diol como el etilenglicol, el aducto de 3 moléculas de diisocianato de hexametileno y 1 molécula de agua (por ejemplo, disponible bajo la marca comercial Desmodur®N de Bayer Corporation), el aducto de 1 molécula de trimetilolpropano y 3 moléculas de diisocianato de tolueno (disponible bajo la marca registrada Desmodur®L de Bayer Corporation), el aducto de 1 molécula de trimetilol propano y 3 moléculas de diisocianato de isoforona, compuestos tales como 1,3,5-triisocianatobenceno y 2,4,6-triisocianatotolueno, y el aducto de 1 molécula de pentaeritritol y 4 moléculas de diisocianato de tolueno.

Un ejemplo específico de un isocianato capaz de reaccionar con grupos hidroxilo es el trímero HDI, por ejemplo, Desmodur® 3300 disponible a través de Bayer, o Basonat® HI 100 disponible a través de BASF. La estructura idealizada de este último se proporciona de la siguiente manera (también pueden estar presente especies de pentámero, heptámero y de peso molecular más alto):



Normalmente, estos productos son líquidos a temperatura ambiente y están disponibles comercialmente en una amplia gama. Agentes de curado de isocianato particularmente preferidos son triisocianatos y aductos. Los ejemplos de los mismos son 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)octano, el aducto de 3 moles de diisocianato de tolueno con 1 mol de trimetilolpropano, el trímero de isocianurato de 1,6-diisocianatohexano, el trímero de isocianurato de diisocianato de isoforona, el dímero de uretidiona del 1,6-diisocianatohexano, el trímero de Biuret de 1,6-diisocianatohexano, el aducto de 3 moles de diisocianato de m-α, α-α', α'-tetrametilxileno con una 1 mol de trimetilolpropano, y mezclas de los mismos.

En particular, son interesantes los trímeros cíclicos (isocianuratos) y uretidionas de diisocianato de 1,6-hexano y diisocianato de isoforona. Normalmente estos compuestos contienen pequeñas cantidades de sus homólogos superiores.

- Opcionalmente, en el caso de que la presente composición se use como una composición de recubrimiento a base de agua, también puede comprender un compuesto orgánico de poliisocianato hidrófilo sustituido con grupos no iónicos, tales como grupos de óxido de alcoxi C₁-C₄ polialquilenos. Por ejemplo, 30% en peso de grupos no iónicos estarán presentes en el compuesto de poliisocianato sólido total, por ejemplo, 20 % en peso, preferiblemente 15% en peso.
- 5 También se pueden usar poliisocianatos estabilizados iónicamente.
- En cualquiera de las composiciones de la presente invención, los materiales poliméricos pueden variar desde un peso molecular relativamente bajo hasta un peso relativamente alto. Se prefiere que sean de peso molecular relativamente bajo para mantener la viscosidad de las composiciones antes de el entrecruzamiento bajo, para evitar o minimizar la necesidad de disolvente o disolventes.
- 10 Otros aditivos (d), que pueden estar presentes opcionalmente en las composiciones incluyen uno o más disolventes (y están destinados a actuar solo como disolventes). Estos preferiblemente no contienen grupos tales como hidroxilo o amino primario o secundario.
- Según el uso, las composiciones pueden contener otros materiales (d). Ejemplos de ingredientes, aditivos o auxiliares (d), son pigmentos, colorantes, emulsionantes (surfactantes), agentes de dispersión de pigmentos, agentes de nivelación, agentes anticráteres, agentes antiespumantes, agentes humectantes, agentes antihundimiento, estabilizadores térmicos, absorbentes de rayos UV, antioxidantes, desecantes y rellenos.
- 15 Por ejemplo, especialmente cuando se usan como encapsulantes y sellantes, las composiciones pueden contener rellenos, pigmentos y/o antioxidantes.
- Cuando se usan como recubrimientos, las presentes composiciones contienen opcionalmente ingredientes añadidos típicamente conocidos en la técnica, que se describen a continuación. Por ejemplo, puede haber otros polímeros (e) (especialmente de "oligómeros con grupos funcionales" de bajo peso molecular) que son inertes o tienen un grupo funcional distinto de hidroxilo o isocianato y también reaccionan con otros materiales reactivos en la composición de recubrimiento.
- 20 Los ejemplos representativos de tales oligómeros con grupos funcionales que pueden emplearse como componentes o agentes potenciales de entrecruzamiento de los recubrimientos son los siguientes:
- 25
- Oligómeros de hidroxilo: por ejemplo, el producto de reacción de alcoholes multifuncionales tales como pentaeritritol, hexanodiol, trimetilolpropano y similares, con anhídridos monoméricos cíclicos tales como anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico y similares producen oligómeros ácidos. Estos oligómeros ácidos se hacen reaccionar adicionalmente con epóxidos monofuncionales tales como óxido de butileno, óxido de propileno y similares para formar oligómeros de hidroxilo.
 - 30
 - Oligómeros de silano: por ejemplo, los oligómeros de hidroxilo anteriores reaccionaron además con isocianato propiltrimetoxi silano.
 - Oligómeros epóxicos: por ejemplo, el éster diglicídico del ácido ciclohexano dicarboxílico, tal como por ejemplo Araldite®CY-184 de Huntsman, y epoxis cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, Celloxide 2021 y similares de Daicel, o por ejemplo, polibutadieno epoxidado terminado en hidroxilo, por ejemplo, Poly bd 600 y 605 de Sartomer. También son adecuados como materiales reactivos, por ejemplo, derivados de oxetano, por ejemplo, OXT 101 y 121 de Toagosei o TMPO de Perstorp.
 - 35
 - Oligómeros de aldimina: por ejemplo, el producto de reacción de isobutiraldehído con diaminas como la isoforona diamina, y similares.
 - 40
 - Oligómeros de cetimina: por ejemplo, el producto de reacción de la metilisobutil cetona con diaminas como la isoforona diamina.
 - Oligómeros de melamina: por ejemplo, las melaminas disponibles comercialmente, tales como CYMEL® 1168 de Cytec Industries, y similares.
 - 45
 - Oligómeros con grupos funcionales AB: por ejemplo, oligómeros con función ácido/hidroxilo preparados mediante la reacción adicional de los oligómeros ácidos anteriores con un 50%, con base en equivalentes, de epoxi monofuncional como el óxido de butileno o mezclas de los oligómeros de hidroxilo y ácido mencionados anteriormente o cualquier otra mezcla descrita más arriba.
 - 50
 - Entrecruzadores con grupos funcionales CD: por ejemplo, entrecruzadores con función epoxi/hidroxilo, tal como el poliglicidil éter de Sorbitol DCE-358® de Dixie Chemical o mezclas de los oligómeros de hidroxilo y entrecruzadores de epoxi mencionados anteriormente o cualquier otra mezcla como se describió más arriba.

Los oligómeros preferidos con grupos funcionales tienen, por ejemplo, un peso molecular promedio en peso que no excede aproximadamente 3.000 con una polidispersidad que no excede aproximadamente 1,5; los oligómeros más preferidos tienen un peso molecular que no excede aproximadamente 2.500 y una polidispersidad que no excede aproximadamente 1,4; los oligómeros más preferidos tienen un peso molecular que no excede aproximadamente 2.200, y una polidispersidad que no excede aproximadamente 1,25.

Otros aditivos, por ejemplo, también incluyen ésteres poliaspárticos, que son el producto de reacción de diaminas, tales como la isoforona diamina con maleatos de dialquilo, tal como el maleato de dietilo.

Opcionalmente, un compuesto con función hidroxilo que comprende al menos dos grupos con función hidroxilo puede estar presente en el material curable. El compuesto con función hidroxilo que comprende al menos dos grupos con función hidroxilo puede seleccionarse, por ejemplo, entre polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles de poliácido, polioles de poliuretano, acetobutirato de celulosa, resinas epoxi con función hidroxilo, compuestos alquídicos y polioles dendrímicos tales como los descritos en el documento WO 93/17060. Además, se pueden incluir oligómeros y monómeros con función hidroxilo, como aceite de ricino y trimetilolpropano. Los polioles interesantes son polioles de acrilato, por ejemplo, el polioli de acrilato Setalux®1187 disponible a través de Nuplex Resins.

Las composiciones de recubrimiento pueden formularse en sistemas de recubrimiento con alto contenido de sólidos disueltos en al menos un disolvente. El solvente suele ser orgánico. Los disolventes preferidos incluyen hidrocarburos aromáticos tales como nafta de petróleo o xilenos; cetonas tales como metilamil cetona, metilisobutil cetona, metiletil cetona o acetona; ésteres tales como acetato de butilo o acetato de hexilo; y ésteres de glicol éter, tales como el acetato éter monometílico de propilenglicol y similares.

Las composiciones de esta invención pueden contener adicionalmente un aglutinante (e) de un oligómero no cíclico, es decir, uno que es lineal o aromático. Dichos oligómeros no cíclicos pueden incluir, por ejemplo, fracciones derivadas de anhídrido succínico o anhídrido ftálico en oligómeros de hidroxilo y similares.

Las composiciones de la invención como composiciones de recubrimiento también pueden contener, por ejemplo, como aglutinante un polímero acrílico con un peso molecular promedio en peso superior a 3.000, o un poliéster convencional tal como el SCD®-1040 de Etna Product Inc., para un mejor aspecto, resistencia al hundimiento, flujo y nivelación y similares. El polímero acrílico está compuesto, por ejemplo, de monómeros típicos tales como acrilatos, metacrilatos, estireno y similares, y monómeros funcionales tales como acrilato de hidroxietilo, metacrilato de glicidilo o gamma-metacrililpropil trimetoxisilano y similares.

Las composiciones de recubrimiento, por ejemplo, también pueden contener un aglutinante (e) de un componente acrílico dispersado que es una partícula de polímero dispersada en un medio orgánico, cuya partícula se estabiliza mediante lo que se conoce como estabilización estérica. En lo sucesivo, la fase o partícula dispersada, cubierta por una barrera estérica, se denominará "polímero macromolecular" o "núcleo". El estabilizador que forma la barrera estérica, unido a este núcleo, se denominará "cadenas de macromonomero" o "brazos".

El polímero dispersado contiene aproximadamente 10 a 90%, preferiblemente 50 a 80% en peso, con base en el peso del polímero dispersado, de un núcleo de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 50.000 a 500.000. El tamaño de partícula promedio preferido es de 0,1 a 0,5 µm. Los brazos, unidos al núcleo, constituyen aproximadamente del 10 al 90%, preferiblemente del 10 al 59% en peso del polímero dispersado, y tienen un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 1.000 a 30.000, preferiblemente de 1.000 a 10.000. El núcleo macromolecular del polímero dispersado se compone, por ejemplo, de monómero o monómeros acrílicos polimerizados opcionalmente copolimerizados con monómero o monómeros etilénicamente insaturados. Los monómeros adecuados incluyen estireno, acrilato o metacrilato de alquilo, ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado y/o monómeros que contienen silano. Monómeros tales como metacrilato de metilo contribuyen a un polímero dispersado con alta Tg (temperatura de transición vítrea), mientras que monómeros "suavizantes" como el acrilato de butilo o el acrilato de 2-etilhexilo contribuyen a un polímero dispersado con baja Tg. Otros monómeros opcionales son acrilatos o metacrilatos de hidroxialquilo o acrilonitrilo. Opcionalmente, el núcleo macromolecular se puede entrecruzar mediante el uso de diacrilatos o dimetacrilatos tales como metacrilato de alilo o reacción posterior de fracciones hidroxilo con isocianatos polifuncionales. Los brazos macromonomeros unidos al núcleo pueden contener monómeros polimerizados de metacrilato de alquilo, acrilato de alquilo, cada uno con 1 a 12 átomos de carbono en el grupo alquilo, así como acrilato de glicidilo o metacrilato de glicidilo o ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado para anclaje y/o entrecruzamiento. Típicamente, los monómeros útiles que contienen hidroxilo son acrilatos o metacrilatos de hidroxialquilo como se describió anteriormente.

Opcionalmente, por ejemplo, se puede añadir un agente quelante a base de cetona (como aditivo adicional (d)) a la composición de recubrimiento. Los ejemplos de estos agentes quelantes incluyen alfa-hidroxil cetonas, beta-hidroxicetonas aromáticas fusionadas, malonatos de dialquilo, ésteres acetoacéticos, amidas acetoacéticas, lactatos de alquilo y piruvatos de alquilo. El agente quelante a base de cetona, por ejemplo, se utiliza en una cantidad de hasta el 10% en peso en sólidos, preferiblemente hasta el 5% en peso.

En una realización, la composición de recubrimiento comprende adicionalmente un agente que prolonga la vida útil. Un agente que prolonga la vida útil es particularmente beneficioso cuando el catalizador fotolatente exhibe un cierto grado de actividad catalítica también en forma latente. También puede darse el caso de que el catalizador fotolatente contenga impurezas catalíticamente activas que deterioren la vida útil de la composición. Los agentes que prolongan la vida útil aumentan la vida útil de la composición de recubrimiento, es decir, el tiempo entre la mezcla de todos los componentes y el momento en que la viscosidad es demasiado alta para la aplicación de la composición. Los agentes que prolongan la vida útil pueden estar presentes adecuadamente en cantidades similares a los catalizadores fotolátentes mencionados anteriormente. Los agentes de extensión de vida útil preferidos tienen solo un impacto limitado o no negativo en la velocidad de secado de la composición de recubrimiento, en particular cuando se cura el recubrimiento aplicado a una temperatura elevada, tal como 40 a 60°C. Por lo tanto, estos agentes prolongadores de la vida útil mejoran el equilibrio de la vida útil y la velocidad de secado. El agente que prolonga la vida útil también puede tener un efecto beneficioso sobre la apariencia del recubrimiento. Los ejemplos de agentes de extensión de vida útil adecuados son compuestos que contienen grupos ácido carboxílico, tales como ácido acético, ácido propiónico o ácido pentanoico. Se prefieren los compuestos que contienen grupos de ácido carboxílico aromático, en particular ácido benzoico. Otros agentes adecuados que prolongan la vida útil son compuestos fenólicos, alcoholes terciarios tales como butanol terciario y alcohol amílico terciario, y compuestos que contienen grupos tiol. También es posible usar una combinación de los agentes que extienden la vida útil mencionados anteriormente, tales como una combinación de un compuesto que contiene un grupo de ácido carboxílico aromático y un compuesto que contiene un grupo tiol o un ácido mercaptocarboxílico.

La composición de acuerdo con la presente invención puede ser una composición a base de agua, una composición a base de solvente o una composición sin solvente. Dado que la composición puede estar compuesta de oligómeros líquidos, es especialmente adecuada para usar como una composición con alto contenido de sólidos o una composición sin disolventes. Alternativamente, la composición de recubrimiento de la presente invención es una dispersión acuosa de recubrimiento en polvo en la que el compuesto reactivo con isocianato tiene una Tg superior a 20°C. La composición de recubrimiento también puede usarse en composiciones de recubrimiento en polvo y composiciones de recubrimiento de fusión en caliente. Por ejemplo, el contenido orgánico volátil teórico (VOC) en la composición es menor que aproximadamente 450 g/L, por ejemplo, menos de unos 350 g/L, o menos de unos 250 g/L.

Las composiciones de la invención, en particular como composiciones de recubrimiento, también pueden contener, por ejemplo, aditivos convencionales tales como pigmentos, estabilizantes, agentes de control de la reología, agentes de flujo, agentes endurecedores y rellenos. Dichos aditivos adicionales dependerán, por supuesto, del uso previsto de la composición (de recubrimiento).

Las composiciones de acuerdo con la invención se aplican típicamente a un sustrato mediante técnicas convencionales tales como pulverización, pulverización electrostática, recubrimiento con rodillo, recubrimiento por cortina, inmersión o cepillado. Las presentes formulaciones son, por ejemplo, útiles como un recubrimiento transparente para artículos al aire libre, tales como partes de automóviles y otras partes de vehículos. El sustrato se prepara opcionalmente, por ejemplo, con una imprimación y/o una capa de color u otra preparación de superficie antes de recubrir con las presentes composiciones.

Una capa de una composición de recubrimiento se cura, por ejemplo, en condiciones ambientales en el intervalo de unos pocos minutos a 24 horas, típicamente en menos de 8 horas, preferiblemente en el intervalo de 5 minutos a 3 horas, (dependiendo del tipo de la fuente de radiación), después de activar el catalizador latente, por ejemplo por exposición a la luz UV, para formar un recubrimiento sobre el sustrato que tiene las propiedades de recubrimiento deseadas. Un experto en la técnica aprecia que el tiempo de curado real depende de varios parámetros, incluyendo el espesor, la concentración de catalizador latente, los ingredientes en la formulación; y también depende de cualquier ayuda mecánica adicional, tal como, por ejemplo, ventiladores que ayudan a que el aire fluya continuamente sobre el sustrato recubierto para acelerar la velocidad de curado. Si se desea, la velocidad de curado puede acelerarse aún más calentando el sustrato recubierto a temperaturas generalmente en el intervalo de aproximadamente 60°C a 150°C durante un período de, por ejemplo, aproximadamente 15 a 90 minutos. El calentamiento se realiza, por ejemplo, calentando en un horno, sometiendo las muestras a aire caliente, por exposición a infrarrojos, por microondas o por cualquier otro medio adecuado conocido en la técnica. La etapa de calentamiento anterior es particularmente útil en las condiciones OEM (Fabricación de equipo original). El tiempo de curado también puede depender de otros parámetros como, por ejemplo, la humedad de la atmósfera.

Los catalizadores latentes de esta invención pueden usarse, por ejemplo, para aplicaciones de recubrimiento y generalmente en áreas donde se requiere el curado de poliuretano. Por ejemplo, las composiciones son adecuadas como recubrimientos transparentes o pigmentados en aplicaciones de recubrimientos industriales y de mantenimiento.

Las composiciones de acuerdo con la invención también son adecuadas para uso en adhesivos de curado con UV, por ejemplo, en la preparación de adhesivos sensibles a la presión, adhesivos de laminación, adhesivos de fusión en caliente, adhesivos de curado por humedad, adhesivos reactivos de silano o selladores reactivos de silano y similares, y aplicaciones relacionadas.

Dichos adhesivos pueden ser adhesivos de fusión en caliente, así como adhesivos a base de agua o disolventes, adhesivos líquidos sin disolventes o adhesivos reactivos de 2 partes. En particular, son adecuados los adhesivos sensibles a la presión (PSA), por ejemplo, adhesivos sensibles a la presión de fusión en caliente curables por UV. Dichos adhesivos, por ejemplo, comprenden al menos un componente de caucho, al menos un componente de resina como agente de adhesión y al menos un componente de aceite, por ejemplo en la relación en peso 30:50:20. Los adhesivos adecuados son resinas naturales o sintéticas. El experto en la materia conoce los compuestos correspondientes adecuados, así como los componentes o cauchos de aceite adecuados.

Los adhesivos prepolimerizados que contienen los isocianatos, por ejemplo, en forma bloqueada, pueden procesarse, por ejemplo, a alta temperatura y recubrir el sustrato después del proceso de fusión en caliente, luego se logra un curado completo mediante una etapa de curado adicional que involucra a los isocianatos bloqueados, que es realizada por fotoactivación del catalizador fotolátente.

Los adhesivos de fusión en caliente son interesantes como adhesivos sensibles a la presión y son adecuados para reemplazar el uso de composiciones a base solvente, que desde un punto de vista ambiental no son deseables. El proceso de extrusión en caliente para lograr la alta viscosidad de flujo necesita altas temperaturas de aplicación. Las composiciones de la presente invención que comprenden isocianatos son adecuadas como agentes de entrecruzamiento en la preparación de un recubrimiento de fusión en caliente, donde los agentes de entrecruzamiento entran en una reacción química con los comonomeros funcionales del (met)acrilato de PSA. Después de la operación de recubrimiento, los PSA se entrecruzan primero térmicamente, o implementando el mecanismo de entrecruzamiento dual, el PSA se entrecruza posteriormente con luz UV. La irradiación de entrecruzamiento UV tiene lugar por medio de radiación ultravioleta de onda corta en un intervalo de longitud de onda de 200 a 400 nm, incluso expandiéndose en el intervalo visible, por ejemplo, hasta 650 nm, dependiendo de la fuente del equipo de radiación UV, así como del catalizador de metal fotolátente. Tales sistemas y procesos se describen, por ejemplo, en el documento US 2006/0052472, cuya descripción se incorpora a la presente por referencia.

La composición de la presente invención es adecuada para la aplicación en una variedad de sustratos, por ejemplo, es especialmente adecuada para proporcionar recubrimientos transparentes en OEM automotrices (Fabricación de equipos originales) o aplicaciones de acabado que se utilizan normalmente en recubrimientos de carrocerías de automóviles. La composición de recubrimiento de la presente invención se puede formular, por ejemplo, en forma de una composición de recubrimiento transparente, una composición pigmentada, una composición de recubrimiento metalizada, una composición de capa base, una composición de monocapa o una imprimación. El sustrato se prepara, por ejemplo, con una imprimación y/o una capa de color u otra preparación de superficie antes del recubrimiento con las presentes composiciones.

Los sustratos adecuados para aplicar la composición de recubrimiento de la presente invención incluyen carrocerías de automóviles (o carrocerías de vehículos en general), todos y cada uno de los artículos fabricados y pintados por subcontratistas de automóviles, rieles de estructuras, camiones comerciales y carrocerías de camiones, incluyendo pero no limitado a, por ejemplo, carrocerías de camiones para transporte de bebidas, carrocerías de camiones de servicios públicos, carrocerías de vehículos de entrega de concreto premezclado, carrocerías de vehículos de transporte de desechos, y carrocerías de vehículos de emergencia y contra incendios, así como cualquier accesorio o componente potencial para dichas carrocerías de camiones, autobuses, equipos agrícolas y de construcción, cabinas y cubiertas para vehículos, remolques comerciales, remolques de usuario, vehículos recreativos, incluidos, entre otros, casas rodantes, camperos, furgonetas convertibles, furgonetas, vehículos de recreo, motos de nieve para recreación, vehículos todo terreno, motos acuáticas, motocicletas, bicicletas, botes, y aeronaves.

El sustrato incluye además la nueva construcción industrial y comercial y su mantenimiento; pisos de cemento y madera; paredes de estructuras comerciales y residenciales, como por ejemplo edificios de oficinas y viviendas; equipo de parque de atracciones; superficies de concreto, tales como estacionamientos y caminos de acceso; superficie de carreteras de concreto y asfalto, sustratos de madera, superficies marinas; estructuras al aire libre, tales como puentes, torres; recubrimientos de bobina; vagones de ferrocarril; placas de circuito impreso; maquinaria; herramientas OEM; señalización; estructuras de fibra de vidrio; artículos deportivos; pelotas de golf; y equipamiento deportivo.

Sin embargo, la composición de la presente invención también puede aplicarse generalmente sobre sustratos tales como, por ejemplo, plásticos, metales, vidrio, cerámica, etc., por ejemplo, en su función como adhesivo (pero no limitado a ello).

Al igual que el isocianato para entrecruzar con el catalizador latente de la presente invención, también se pueden usar isocianatos bloqueados. Dichos compuestos están, por ejemplo, "no bloqueados" antes del uso en la composición, o pueden desbloquearse durante la reacción, o pueden participar en la reacción en la forma bloqueada, por ejemplo, en el curso de la "activación" del catalizador latente por calor o irradiación.

Los isocianatos bloqueados son conocidos en la técnica y, por ejemplo, se describen en un artículo de revisión de D.A. Wicks, Z.W. Wicks en *Progress in Organic Coatings*, 41 (2001), 1-83, así como de C. Gürtler, M. Homann, M.

Mager, M. Schelhaas, T. Stingl, Farbe+Lack 2004, 110 (12), 34; ambos documentos incorporados en el presente documento por referencia.

Los componentes de isocianato adecuados son, por ejemplo, los indicados anteriormente.

5 Agentes bloqueantes adecuados para los isocianatos son los conocidos en la técnica, por ejemplo alcoholes, fenoles, aminas, imidas, amidas, guanidinas, amidinas, triazoles, pirazoles, compuestos activos de metileno, cetoximas, oximas, malonésteres, alquilacetoacetatos, formiatos, lactamas, imidazoles, triazoles, pirazoles, cetonas cíclicas ácidas CH y mercaptanos.

10 Los ejemplos son compuestos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o monoalcohol alquílico o fenólicos tales como, por ejemplo, alcoholes alifáticos inferiores que incluyen alcoholes de metilo, etilo, cloroetilo, propilo, butilo, amilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo y laurilo, 3, 3,5-trimetilhexanol y similares. Los alcoholes alquílicos aromáticos incluyen, por ejemplo, fenil-carbinol y etilfenilcarbinol. Pueden emplearse glicol éteres, tales como etilglicol monoetil éter, etilglicol monobutil éter y equivalentes de los mismos. Los ejemplos de compuestos fenólicos que pueden emplearse comprenden fenol, fenoles sustituidos tales como cresol, xilenol, nitrofenol, clorofenol, etilfenol, t-butilfenol y 2,5-di-t-butil-4-hidroxi tolueno.

15 Los ejemplos de otros agentes bloqueantes que pueden emplearse incluyen hidroxilaminas terciarias tales como dietiletanolamina, lactamas tales como caprolactama y oximas tales como oxima de metil etil cetona, oxima de acetona y oxima de ciclohexanona.

20 Ejemplos específicos son butanonoxima, diisopropilamina, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol, etilatos de ácido malónico y acético, acetonaoxima, 3,5-dimetilpirazol, épsilon-caprolactama, N-metil, N-etil, N-(iso)propil, N-n-butil, N-iso-butil, N-terc-butilbencilamina o, 1,1-dimetilbencilamina, N-alquil-N-1,1-dimetilmetilfenilamina; aductos de bencilamina y compuestos con dobles enlaces activados, tales como ésteres de ácido malónico, N,N-dimetilaminopropilbencilamina y otros compuestos que comprenden grupos de amina terciaria, donde sea apropiado bencilaminas sustituidas y/o dibencilamina.

25 El uso de las oximas y fenoles en algunos casos es deseable porque algunos poliisocianatos específicos bloqueados con estas oximas o fenoles se destapan a temperaturas relativamente bajas.

30 Los ejemplos de cetonas ácidas CH adecuadas se dan en el documento WO 04/058849 y se incorporan aquí por referencia. Se prefieren el ciclopentanon-2-carboximetiléster, el ciclopentanon-2-carboxietiléster, el ciclopentanon-2-carboxinitrilo, el ciclohexanon-2-carboximetiléster, el ciclopentanon-2-carboxietiléster, ciclopentanon-2-carbonilmetano, especialmente ciclopentanon-2-carboximetiléster, ciclopentanon-2-carboxietiléster, ciclohexanon-2-carboximetiléster, y ciclohexanon-2-carboxietiléster, en particular ciclopentanon-2-carboxietiléster y ciclohexanon-2-carboxietiléster.

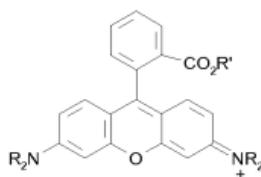
Es evidente que también se pueden usar mezclas de diferentes agentes bloqueantes y un isocianato bloqueado que se puede emplear en la composición reivindicada actualmente puede tener diferentes grupos bloqueadores.

35 Las composiciones contienen el isocianato bloqueado en una cantidad, por ejemplo, de 5 a 95% en peso, preferiblemente de 20 a 80% en peso, basado en la composición total. La relación de isocianato a polioliol, por ejemplo, varía de aproximadamente 2:1 a 1:2, preferiblemente de 1,2:1 a 1:1,2. El peso molecular PM del isocianato bloqueado, por ejemplo, varía de aproximadamente 100 a 50.000, especialmente de 200 a 20.000.

Además del catalizador (c) fotolatente, la composición fotopolimerizable puede incluir varios aditivos (d).

40 El objeto de la invención también es una composición polimerizable como se describió anteriormente, que comprende además de los componentes (a), (b) y (c1) o (c2) un aditivo (d) adicional, en particular un compuesto fotosensibilizador.

45 Los aditivos (d) son, por ejemplo, coinceptores o sensibilizadores adicionales que desplazan o amplían la sensibilidad espectral. En general, se trata de compuestos carbonílicos aromáticos, por ejemplo derivados de benzofenona, tioxantona, antraquinona y 3-acilcoumarina, tales como colorantes de eosina, rodamina y eritrosina que mejoran el rendimiento cuántico general por medio, por ejemplo, de transferencia de energía o transferencia de electrones. Ejemplos de tintes adecuados que se pueden agregar como coinceptores son triarilmetanos, por ejemplo, verde de malaquita, indolinas, tiazinas, por ejemplo azul de metileno, xantonas, tioxantonas, oxinaminas, acridinas o fenacinas, por ejemplo, safranina y rodaminas de la fórmula



en la que R es alquilo o arilo y R' es hidrógeno o un radical alquilo o arilo, por ejemplo, Rodamina B, Rodamina 6G o Violamina R, y también Sulforodamina B o Sulforodamina G. También son adecuadas las fluoronas tales como, por ejemplo, 5,7-diiodo-3-butoxi-6-fluorona.

- 5 Especialmente interesantes como fotosensibilizadores son los derivados de tioxantona y tioxantona, los derivados de benzofenona y benzofenona, cumarina y los derivados de cumarina.

Otros ejemplos específicos de fotosensibilizadores adecuados como componente (d) son los derivados de 3-(aroilmetileno)-tiazolina y 3-(aroilmetileno)-tiazolina y derivados de rodanina.

- 10 El experto en la materia conoce ejemplos específicos de sensibilizadores adecuados y, por ejemplo, se publican en el documento WO 06/008251, página 36, línea 30 a página 38, línea 8, cuya descripción se incorpora aquí por referencia.

- Se da preferencia particular a las benzofenonas o tioxantonas no sustituidas y sustituidas. Ejemplos de benzofenonas adecuadas son benzofenona, 4,4'-bis(di-metilamino)benzofenona, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona, 4,4'-bis(etilmetilamino)benzofenona, 4,4'-difenilbenzofenona, 4,4'-difenoxibenzofenona, 4,4'-bis(p-isopropilfenoxi)benzofenona, 4-metilbenzofenona, 2,4,6-trimetilbenzofenona, 4-fenilbenzofenona, 2-metoxycarbonilbenzofenona, 4-benzoil-4'-metiletilfenilo, 4-metoxi-3,3'-metilbenzofenona, isopropiltioxantona, clorotioxantona, 1-cloro-4-propoxioxioxona, 2,4-dimetiltioxantona, 2,4-dietiltioxantona, 1,3-dimetil-2-(2-etilhexiloxi)tioxantona.
- 15

Asimismo, se prefieren mezclas de benzofenonas y/o tioxantonas tales como, por ejemplo, una mezcla de benzofenona y 4-metilbenzofenona o de 4-metilbenzofenona y 2,4,6-trimetilbenzofenona.

- 20 Dentro del alcance de la presente invención también pueden emplearse como sensibilizadores fotoiniciadores generadores de radicales tales como hidroxil cetonas, amino cetonas, monoacilfosfinas oxidadas, bisacilfosfinóxidos y ésteres de oxima.

- Otros aditivos (d) habituales, dependiendo del uso previsto, son abrillantadores ópticos, rellenos, pigmentos, colorantes, agentes humectantes, auxiliares de nivelación, antiestáticos, mejoradores del flujo y promotores de la adhesión, antioxidantes, estabilizadores de la luz, por ejemplo, absorbentes de UV, por ejemplo los de tipo hidroxibenzotriazol, hidroxifenil-benzofenona, oxalamida o hidroxifenil-s-triazina. Estos compuestos pueden usarse individualmente o en mezclas, con o sin aminas estéricamente impedidas (HALS).
- 25

- Las composiciones también pueden comprender colorantes y/o pigmentos blancos y coloreados. Dependiendo del tipo de aplicación se utilizan pigmentos tanto orgánicos como anorgánicos. Dichos aditivos son conocidos por los expertos en la técnica, algunos ejemplos son pigmentos de dióxido de titanio, por ejemplo, del tipo rutilo o del tipo anatasa, negro de carbono, óxido de zinc, tal como el blanco de zinc, el óxido de hierro, tal como el amarillo de óxido de hierro, el rojo de óxido de hierro, el amarillo de cromo, el verde de titanio y níquel, el azul ultramarino, el azul de cobalto, el vanadato de bismuto, amarillo de cadmio o rojo de cadmio. Ejemplos de pigmentos orgánicos son los pigmentos mono o bisazo, así como los complejos metálicos de los mismos, los pigmentos de ftalocianina, los pigmentos policíclicos, tales como los pigmentos de perileno, antraquinona, tioindigo, quinacridona o trifenilmetano, así como los pigmentos diceto-pirrol-pirrol, isoindolinona, por ejemplo, pigmentos de tetra-clorisoindolinona, isoindolina, dioxazina, bencimidazolona y quinoftalona.
- 30
- 35

Los pigmentos se emplean solos o en combinación en las composiciones de acuerdo con la invención.

- Dependiendo del uso previsto, los pigmentos se usan en la cantidad habitual en la técnica, por ejemplo, en una cantidad de 1-60% en peso, o 10-30% en peso, con base en la formulación completa.
- 40

Las composiciones también pueden comprender colorantes orgánicos de diferentes clases. Los ejemplos son colorantes azoicos, colorantes de metina, colorantes de antraquinona o colorantes de complejos metálicos. Las concentraciones habituales son, por ejemplo, 0,1-20%, en particular 1-5%, con base en la formulación completa.

La elección del aditivo se realiza dependiendo del campo de aplicación y de las propiedades requeridas para este campo. Los aditivos descritos anteriormente son habituales en la técnica y, por consiguiente, se añaden en cantidades que son habituales en la aplicación respectiva.

5 En algunos casos, puede ser ventajoso llevar a cabo el calentamiento durante o después de la exposición a la luz. De esta manera es posible en muchos casos acelerar la reacción de entrecruzamiento.

En los procesos descritos anteriormente de acuerdo con la invención, en lugar de irradiar con radiación electromagnética, la mezcla que comprende el catalizador latente de la invención puede someterse a un tratamiento térmico. Otra posibilidad, como se mencionó anteriormente, es irradiar la mezcla de reacción con radiación electromagnética y simultáneamente con irradiación o después de la irradiación someterla a un tratamiento térmico.

10 Por lo tanto, el objeto de la invención también es un proceso como el descrito anteriormente, caracterizado porque en lugar de irradiar con radiación electromagnética, la mezcla se somete a un tratamiento térmico, o la mezcla se irradia con radiación electromagnética y simultáneamente con o después de la irradiación es sometida a tratamiento con calor.

15 Las composiciones de la invención pueden emplearse para diversos fines, por ejemplo como tintas de impresión, como capas transparentes, como pinturas blancas, por ejemplo para madera, plástico o metal, como recubrimientos, entre otros para papel, madera, metal o plástico, como recubrimientos en polvo, como recubrimientos exteriores curables a la luz del día para marcar edificios y carreteras, para procesos de reproducción fotográfica, para materiales de registro holográfico, para procesos de registro de imágenes o para la producción de planchas de impresión que pueden desarrollarse utilizando solventes orgánicos o medios acuosos alcalinos, para la producción de máscaras para serigrafía, como materiales de relleno dentales, como adhesivos, incluidos adhesivos sensibles a la presión y adhesivos modificados con silano de curado por humedad, para sellados, como resinas de laminado, como resistencias de grabado o resistencias permanentes y como máscaras de soldadura para circuitos electrónicos, para componentes de encapsulamiento, para molduras, para la producción de artículos tridimensionales mediante curado en masa (curado UV en moldes transparentes) o mediante el proceso de estereolitografía, como se describe, por ejemplo, en el documento US 4575330, para la preparación de materiales compuestos (por ejemplo, poliésteres estirénicos, que pueden contener fibras de vidrio y/u otras fibras y otros auxiliares) y otras composiciones de capa gruesa, para el recubrimiento o encapsulación de componentes electrónicos, o como recubrimientos para fibras ópticas.

20 30 En los recubrimientos de superficie, es común usar mezclas de un prepolímero con monómeros poliinsaturados que también contienen un monómero monoinsaturado. El prepolímero aquí es el principal responsable de las propiedades de la película de recubrimiento, y su variación permite que el experto en la materia influya en las propiedades de la película curada. El monómero poliinsaturado funciona como un agente de entrecruzamiento, lo que hace que la película de recubrimiento sea insoluble. El monómero monoinsaturado funciona como un diluyente reactivo, por medio del cual se reduce la viscosidad sin la necesidad de usar un disolvente.

35 Las composiciones de la presente invención también son adecuadas para aplicaciones de "curado doble". Se entiende que el curado doble es un sistema que comprende componentes de entrecruzamiento térmico y componentes de entrecruzamiento por UV, como por ejemplo un poliuretano 2K (como componente curable por calor) y un componente de acrilato (como el componente curable por UV).

40 Dichas composiciones de "curado doble" se curan mediante una combinación de exposición a la radiación y al calentamiento, en donde la irradiación y el calentamiento se realizan simultáneamente o primero se realiza la etapa de irradiación, seguida del calentamiento, o, la composición primero se calienta, seguida de exposición a la radiación.

Las composiciones de "curado doble" generalmente comprenden un compuesto iniciador para el componente de curado por calor y un compuesto fotoactivo de acuerdo con la presente invención para la etapa de fotocurado.

45 Las composiciones de la invención son adecuadas, por ejemplo, como materiales de recubrimiento para sustratos de todo tipo, como madera, textiles, papel, cerámica, vidrio, plásticos tales como poliésteres, policarbonatos, tereftalato de polietileno, poliamidas, poliolefinas o acetato de celulosa, especialmente en forma de películas, y también metales como Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg o Co y GaAs, Si o SiO₂, sobre los cuales se pretende aplicar un recubrimiento protector o, por exposición de imagen, una imagen.

50 Los sustratos pueden recubrirse aplicando una composición líquida, una solución, dispersión, emulsión o suspensión al sustrato. La elección del disolvente y la concentración dependen predominantemente del tipo de composición y del proceso de recubrimiento. El disolvente debe ser inerte: en otras palabras, no debe sufrir ninguna reacción química con los componentes y debe poder eliminarse nuevamente después de la operación de recubrimiento, en el proceso de secado. Ejemplos de disolventes adecuados son cetonas, éteres y ésteres, tales como metil etil cetona, isobutil

metil cetona, ciclopentanona, ciclohexanona, N-metilpirrolidona, dioxano, tetrahidrofurano, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 1-metoxi-2-propanol, 1,2-dimetoxietano, acetato de etilo, acetato de n-butilo y 3-etoxipropionato de etilo.

5 Usando procesos de recubrimiento conocidos, la solución se aplica uniformemente a un sustrato, por ejemplo, mediante recubrimiento por rotación, recubrimiento por inmersión, recubrimiento con cuchilla, recubrimiento por cortina, cepillado, pulverización, especialmente pulverización electrostática, recubrimiento por rodillo inverso y deposición electroforética. También es posible aplicar la capa a un soporte temporal flexible y luego recubrir el sustrato final, por ejemplo, una placa de circuito revestida de cobre, mediante transferencia de capa mediante laminación.

10 La cantidad aplicada (espesor de capa) y la naturaleza del sustrato (soporte de capa) son funciones del campo de aplicación deseado. El intervalo de espesores de capa generalmente comprende valores de aproximadamente 0,1 μm a varios mm, por ejemplo 1-2.000 μm , preferiblemente de 5 a 200 μm , en particular de 5 a 60 μm (después de la evaporación del disolvente).

15 Las composiciones de acuerdo con la invención también son adecuadas para usar en pintura de electrodeposición o imprimación: una pintura de electrodeposición generalmente consiste en una resina que contiene grupos hidroxilo como resina base y un compuesto de poliisocianato, opcionalmente bloqueado con un agente bloqueante, como agente de curado. La etapa de electrodeposición se puede realizar, por ejemplo, bajo la condición de un voltaje de carga de 50-400 kV ajustando generalmente a 15-35°C la temperatura del baño de electrodeposición que comprende la composición de resina para pintura de electrodeposición que se ha diluido con agua desionizada hasta una concentración de contenido sólido de aproximadamente 5-40% en peso y pH ajustado del sistema en el intervalo de 4-9.

20 El espesor de la película de los recubrimientos de electrodeposición que forman película utilizando la composición de resina para pintura de electrodeposición no está particularmente restringido. Preferiblemente, generalmente está en el intervalo de 10-40 μm basado en un espesor de película curada. La irradiación de entrecruzamiento UV tiene lugar por medio de radiación ultravioleta de onda corta en un intervalo de longitud de onda de 200 a 650 nm, dependiendo de la fracción fotoactiva al UV en el catalizador de acuerdo con la presente invención y del fotosensibilizador usado.

25 También es posible enviar simultánea o posteriormente la pintura electrodepositada a una etapa de curado térmico. Ejemplos de tales pinturas se describen en los documentos US 2005/0131193 y US 2001/0053828, ambos se incorporan por referencia.

30 Las composiciones de la presente invención también se usan para preparar "composiciones de recubrimiento en polvo" o "recubrimientos en polvo", ya sea de curado térmico o curado por radiación. Por "composiciones de recubrimiento en polvo" o "recubrimientos en polvo" se entiende la definición como se describe en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ta, Edición Completamente Revisada, Vol. A 18", páginas 438 a 444 (1991) en la Sección 3.4. Es decir, los recubrimientos en polvo están formados por polímeros entrecruzables termoplásticos u horneables, que se aplican en forma de polvo a sustratos predominantemente metálicos. La forma en que el polvo se pone en contacto con la pieza de trabajo que se va a recubrir tipifica las diversas técnicas de aplicación, tales como pulverización electrostática de polvo, sinterización electrostática de lecho fluidizado, sinterización de lecho fijo, sinterización de lecho fluidizado, sinterización rotatoria o sinterización centrífuga.

40 Los aglutinantes orgánicos formadores de película preferidos para las composiciones de recubrimiento en polvo son sistemas de coacción basados, por ejemplo, en resinas epoxi, poliéster-hidroalquilamidas, poliéster-glicolurilos, resinas epoxi-poliéster, poliéster-triglicidil isocianuratos, poliisocianatos bloqueados con poliéster con función hidroxilo, uretidonas de poliéster con función hidroxilo, resinas de acrilato con endurecedor, o mezclas de tales resinas.

45 Los recubrimientos en polvo curables por radiación se basan, por ejemplo, en resinas sólidas y monómeros que contienen dobles enlaces reactivos, por ejemplo, maleatos, éteres de vinilo, acrilatos, acrilamidas y mezclas de los mismos. Un recubrimiento en polvo curable con UV, en mezcla con la composición de la presente invención, se puede formular, por ejemplo, mezclando resinas de poliéster insaturadas con acrilamidas sólidas (por ejemplo, metilacrilamidoglicato de metilo), acrilatos, metacrilatos o éteres de vinilo y un fotoiniciador de radicales libres, tales formulaciones se describen, por ejemplo, en el artículo "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, RadTech Europe 1993 por M. Wittig y Th. Gohmann. Los recubrimientos en polvo también pueden comprender aglomerantes como se describe, por ejemplo, en el documento DE 4228514 y en el documento EP 636669.

50 Los recubrimientos en polvo pueden comprender adicionalmente pigmentos blancos o coloreados. Por ejemplo, preferiblemente el dióxido de rutilotitanio se puede emplear en concentraciones de hasta el 50% en peso para obtener un recubrimiento en polvo curado de buena capacidad de ocultación. El procedimiento normalmente comprende la pulverización electrostática o triboestática del polvo sobre el sustrato, por ejemplo, metal o madera, la fusión del polvo por calentamiento y, después de formarse una película suave, el curado por radiación del recubrimiento con luz

55 ultravioleta y/o visible.

La composición de la presente invención, por ejemplo, puede emplearse adicionalmente para la preparación de tintas de impresión. Las tintas de impresión en general son conocidas por los expertos en la técnica, se usan ampliamente en la técnica y se describen en la bibliografía. Son, por ejemplo, tintas de impresión pigmentadas y tintas de impresión coloreadas con tintes.

5 Las composiciones sensibles a la radiación de la invención también pueden someterse a exposición por imagen. En este caso se utilizan como resistencias negativas. Son adecuadas para componentes electrónicos (galvanorresistencias, resistencias de grabado y resistencias de soldadura), para la producción de planchas de impresión, tales como planchas de impresión offset, planchas de impresión flexográfica y en relieve o planchas de serigrafía, para la producción de sellos de marcado, y se pueden utilizar para fresado químico o como
10 microrresistencias en la producción de circuitos integrados. Existe un amplio intervalo de variación correspondiente en los posibles soportes de capa y en las condiciones de procesamiento de los sustratos recubiertos.

El término exposición "en forma de imagen" se refiere tanto a la exposición a través de una fotomáscara que contiene un patrón predeterminado, por ejemplo una diapositiva, la exposición mediante un rayo láser que se mueve bajo control por ordenador, por ejemplo, sobre la superficie del sustrato recubierto y así genera una imagen, y la irradiación con haces de electrones controlados por ordenador. Después de la exposición del material a la imagen y antes del
15 revelado, puede ser ventajoso realizar un breve tratamiento térmico, en el que solo las partes expuestas se curan térmicamente. Las temperaturas empleadas son generalmente de 50-150°C y preferiblemente de 80-130°C; la duración del tratamiento térmico es generalmente entre 0,25 y 10 minutos.

Otro campo de uso para el fotocurado es el recubrimiento metálico, por ejemplo, el recubrimiento superficial de paneles y tubos metálicos, latas o tapas de botellas, y el fotocurado sobre recubrimientos de polímeros, por ejemplo, recubrimientos para pisos o paredes a base de PVC.

Ejemplos de fotocurado de recubrimientos de papel son el barnizado incoloro de etiquetas, fundas de discos o cubiertas de libros.

El uso de las composiciones de la invención para preparar artículos conformados hechos de composiciones compuestas es igualmente interesante. La composición compuesta se compone de un material de matriz autoportante, por ejemplo, un tejido de fibra de vidrio, o también, por ejemplo, de fibras vegetales [consultese K.-P. Mieck, T. Reussmann en Kunststoffe 85 (1995), 366-370], que está impregnado con la formulación de fotocurado. Los artículos conformados que se producen a partir de composiciones de acuerdo con la invención son de alta estabilidad mecánica y resistencia. Las composiciones de la invención también se pueden usar en composiciones de moldeo, impregnación y recubrimiento, como se describen, por ejemplo, en el documento EP 007086. Ejemplos de tales composiciones son las resinas de recubrimiento fino en las que se colocan requisitos rigurosos con respecto a su actividad de curado y resistencia al amarillamiento, o molduras reforzadas con fibra tales como paneles difusores de luz corrugados planos o en forma longitudinal o transversal.

La sensibilidad de las nuevas composiciones a la radiación generalmente se extiende desde aproximadamente 190 nm a través de la región UV y en la región infrarroja (aproximadamente 20.000 nm, en particular 1.200 nm), especialmente desde 190 nm a 650 nm (dependiendo de la fracción fotoiniciadora, opcionalmente en combinación con un sensibilizador como se describió aquí anteriormente) y, por lo tanto, abarca un intervalo muy amplio. La radiación adecuada está presente, por ejemplo, en la luz solar o la luz de fuentes de luz artificial. En consecuencia, se emplean un gran número de tipos muy diferentes de fuentes de luz. Tanto las fuentes puntuales como los arreglos ("alfombras de lámparas") son adecuadas. Algunos ejemplos son las lámparas de arco de carbono, las lámparas de arco de xenón, las lámparas de mercurio de presión media, súper alta, alta y baja, posiblemente con dopas de haluro metálico (lámparas de halógeno metálico), lámparas de vapor de metal estimuladas por microondas, lámparas de excímeros, tubos fluorescentes superactivos, lámparas fluorescentes, lámparas incandescentes de argón, linternas electrónicas, lámparas de inundación fotográficas, haces de electrones y rayos X. La distancia entre la lámpara y el sustrato a exponer de acuerdo con la invención puede variar dependiendo de la aplicación prevista y del tipo y rendimiento de la lámpara, y puede ser, por ejemplo, de 2 cm a 150 cm. También son adecuadas las fuentes de luz láser, por ejemplo, los láseres de excímeros, como los láseres de criptón F para la exposición a 248 nm. Los láseres en la región visible también pueden ser empleados.

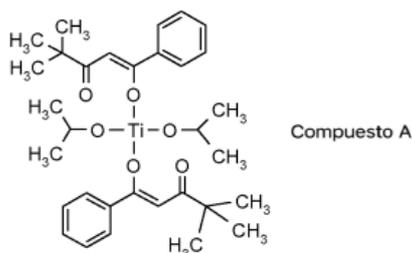
Alternativamente, la radiación actínica es proporcionada por diodos emisores de luz (LED) o diodos emisores de luz orgánicos (OLED), por ejemplo, diodos emisores de luz UV (UV-LED). Dichos LED permiten el encendido y apagado instantáneo de la fuente de radiación. Además, los UV-LED generalmente tienen una distribución de longitud de onda estrecha y ofrecen la posibilidad de personalizar la longitud de onda máxima y también proporcionan una conversión eficiente de energía eléctrica a radiación UV.

Como se mencionó anteriormente, dependiendo de la fuente de luz utilizada, es ventajoso en muchos casos emplear un sensibilizador, como se describió anteriormente, cuyo espectro de absorción coincide lo más cerca posible del espectro de emisión de la fuente de radiación.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención con más detalle, sin restringir el alcance de la invención solo a dichos ejemplos. Las partes y los porcentajes son, como en el resto de la descripción y en las reivindicaciones, en peso, a menos que se indique lo contrario. Cuando los radicales alquilo que tienen más de tres átomos de carbono se mencionan en los ejemplos sin ninguna mención de isómeros específicos, se entienden n isómeros n en cada caso.

5 Ejemplos de preparación:

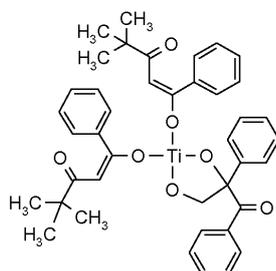
Preparación del compuesto A precursor del catalizador



10

En un matraz de tres bocas seco de 100 mL, se disuelven 17,3 g (61 mmol) de isopropóxido de Ti (VI) en 45 mL de 2-propanol seco bajo atmósfera de argón. Se añaden lentamente 25,0 g (122 mmol) de 4,4-dimetil-1-fenilpentano-1,3-diona en el transcurso de 30 minutos a temperatura ambiente. Después de 2 h, el matraz de reacción se enfría en un baño de hielo y el precipitado blanco resultante se separa por filtración. La torta del filtro se lava con 2-propanol y luego se seca bajo presión reducida para obtener 26,9 g (77%) del producto del título como un sólido blanco. La estructura se confirma por el espectro de RMN de ¹H. P. f. 107 - 109°C.

Ejemplo 1: Preparación de



15

20

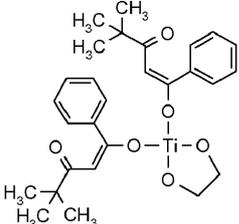
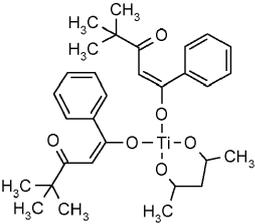
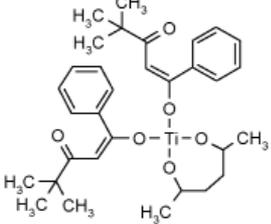
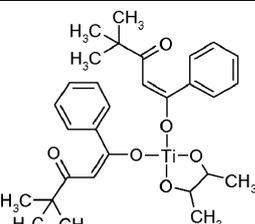
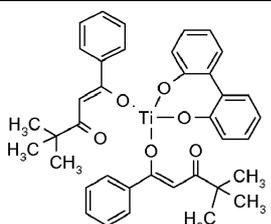
En un matraz de tres bocas seco de 50 mL, se disuelven 1,0 g (1,75 mmol) del compuesto A en 20 mL de tolueno seco bajo atmósfera de argón. Se agregan 0,42 g (1,75 mmol) de 2,3-dihidroxi-1,2-difenilpropan-1-ona [preparado de acuerdo con HJ Hageman, Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications (1981), 2 (8), 517-521] lentamente en el transcurso de 15 min a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se calienta a 60°C a presión reducida (80 mbar) durante 2 h para la eliminación azeotrópica de 2-propanol. Después, el disolvente se elimina completamente a presión reducida para obtener el compuesto del título como un sólido pardusco. La estructura se confirma mediante el espectro de RMN de ¹H (CDCl₃). δ [ppm]: 1,05 - 1,26 (br, 18H), 5,31 (d, 1H), 5,94 (d, 1H), 6,54 (br, 2H), 7,37 - 8,13 (m, 20H).

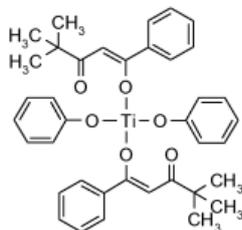
Ejemplos 2-7:

25

Los compuestos de los ejemplos 2-7 se preparan de acuerdo con el método dado en el ejemplo 1 empleando los dioles apropiados. Los compuestos y los datos físicos se enumeran en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Ejemplo	compuesto	Datos físicos
2		Sólido amarillento; punto de fusión: 77 - 80 °C.
3		Sólido amarillento; punto de fusión: 62 - 65 °C.
4		Sólido blanco; RMN de ^1H (CDCl_3), δ [ppm]: 0,87 - 1,30 (br, 24H), 1,58 - 1,64 (m, 4H), 4,20 - 4,90 (br, 2H), 6,20 - 6,42 (br, 2H), 7,30 - 7,99 (br, 10H).
5		Sólido amarillento; RMN de ^1H (CDCl_3), δ [ppm]: 1,10 - 1,52 (br, 30H); 6,25 - 6,42 (br, 2H); 7,29 - 8,03 (br, 10H).
6		Sólido amarillento; punto de fusión: 73 - 77 °C.
7		Sólido naranja; punto de fusión: 277 - 281 °C.

Ejemplo 8: Preparación de

- 5 En un matraz de tres bocas seco de 50 mL, se disuelve 1,0 g (1,75 mmol) de compuesto A en 20 mL de tolueno seco bajo atmósfera de argón. Se añaden lentamente 0,33 g (3,50 mmol) de fenol en el transcurso de 15 minutos a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se calienta a 60°C a presión reducida (80 mbar) durante 2 h para la eliminación azeotrópica de 2-propanol. Después, el disolvente se elimina completamente a presión reducida para obtener el compuesto del título en forma de un sólido naranja. La estructura se confirma mediante espectros de RMN de ¹H (CDCl₃). P. f. 129-131°C.

Ejemplos 9-11:

- 10 Los compuestos de los ejemplos 9-11 se preparan de acuerdo con el método dado en el ejemplo 8, empleando el alcohol apropiado y el complejo de isopropóxido de Ti (IV). Los compuestos y los datos físicos se enumeran en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Ejemplo	compuesto	Datos físicos
9		Resina roja; RMN de ¹ H (CDCl ₃), δ [ppm]: 0,90 - 1,35 (br, 18H), 2,25 (s, 6H), 6,45 (s, 2H), 6,80 - 6,98 (br, 8H), 7,23 - 7,98 (br, 10H),
10		Resina roja-naranja; RMN de ¹ H (CDCl ₃), δ [ppm]: 0,90 - 1,35 (br, 18H), 2,26 (s, 6H), 3,43 - 3,86 (br, 12H), 6,34 - 6,64 (br, 4H), 6,78 - 7,15 (12H),
11		Sólido rojo; RMN de ¹ H (CDCl ₃), δ [ppm]: 1,00 - 1,42 (br, 54H), 6,43 - 6,50 (br, 2H), 7,00 - 8,12 (br, 16H),

Ejemplos de aplicación:

Vida útil de un sistema de poliuretano de dos componentes basado en un polioli poliacrílico y un poliisocianato alifático:

5 El poliuretano es el producto de reacción de dos componentes básicos: un polioli (Componente A) y un poliisocianato (Componente B). Se añade un catalizador fotolatente organometálico a la composición total de A y B para acelerar la reacción de A con B.

En los siguientes ejemplos, el Componente A incluye todos los ingredientes distintos del poliisocianato. El catalizador fotolatente se disuelve cuidadosamente en el Componente A antes de la adición del Componente B.

Componente A

- 73,1 partes de un polioli (Desmophen® A VP LS 2350; Bayer AG)
- 0,9 partes de un mejorador de flujo (Byk 355; Byk-Chemie)
- 0,7 partes de un antiespumante (Byk 141; Byk-Chemie)
- 0,7 partes de un mejorador de flujo (Byk 333; Byk-Chemie)
- 24,6 partes de xileno/metoxipropilacetato/butilacetato (1/1/1)

10 Componente B

Poliisocianato alifático [(HDI-Trimer) Desmodur® N3390 BA; Bayer AG]

Las formulaciones de prueba básicas se componen de:

- 7,52 partes del componente A
- 2,00 partes del componente B

Ejemplo A1

15 Las muestras de prueba se preparan añadiendo un 0,1% en peso de metal del catalizador de Ti a la formulación básica de prueba. Después de mezclar los componentes A y B juntos, se observan la vida útil visual de la formulación (el tiempo en que no se observa ningún cambio en la viscosidad), el tiempo hasta una viscosidad considerable y el tiempo hasta una viscosidad alta.

Los catalizadores que se utilizan en la prueba, así como los resultados de las pruebas, se recogen en la siguiente tabla 1.

20 Tabla 1:

Catalizador	Vida útil visual (min.)	Considerablemente viscoso (min.)	Altamente viscoso (min.)
Sin catalizador	> 600		
Compuesto del ejemplo 1	60	75	120
Compuesto del ejemplo 2	90	120	150
Compuesto del ejemplo 8	60	90	120

Catalizador	Vida útil visual (min.)	Considerablemente viscoso (min.)	Altamente viscoso (min.)
Compuesto del ejemplo 9	50	60	90
Compuesto del ejemplo 3	50	60	75
Compuesto del ejemplo 6	60	80	90

Ejemplo A2

Las muestras de prueba se preparan agregando 0,025% en peso de metal sobre sólido del catalizador de Ti y 0,125% en peso de sensibilizador (benzofenona, DAROCUP®) (sobre sólido) a la formulación básica de prueba.

- 5 Las mezclas se aplican con un recubridor dividido de 76 µm en dos placas de vidrio de 30 cm de longitud. Una placa se irradia utilizando un procesador UV de IST Metz (lámparas de mercurio, 2 x 100 W/cm) a una velocidad de banda de 5 m/min, mientras que la segunda muestra no se irradia.

- 10 La reactividad de las mezclas se determina midiendo el "tiempo libre de adhesión". Por lo tanto, las muestras se colocan en un registrador de secado de ByK Gardner, donde una aguja se mueve con una velocidad constante sobre el sustrato recubierto durante 24 horas. El registro se realiza en la oscuridad, a temperatura ambiente. El "tiempo libre de adherencia" es el período de tiempo necesario para que la muestra se cure de tal manera que no quede adherencia sobre la superficie al tocar la aguja en el grabador.

Cuanto menor sea el valor del "tiempo libre de adherencia", más rápida será la reacción del polioli con el isocianato.

- 15 Cuando mayor sea la diferencia entre el valor del "tiempo libre de adherencia" de la muestra irradiada y la muestra no irradiada (con un valor libre de adherencia de la muestra irradiada, que es inferior al de la muestra no irradiada), mayor "fotolatente" es el catalizador. Los catalizadores que se utilizan en la prueba, así como los resultados, se resumen en la siguiente Tabla 2.

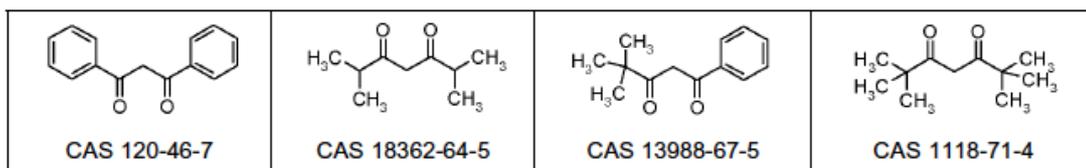
Tabla 2:

Catalizador	Etapa de tiempo libre de adherencia 3/4 (h)	
	Sin irradiación	2*100 W 5 m/min
Compuesto del ejemplo 1	9,5	2,5
Compuesto del ejemplo 2	10,5	3
Compuesto del ejemplo 3	5,5	2
Compuesto del ejemplo 4	5,5	2,5
Compuesto del ejemplo 8	7,5	3,5
Compuesto del ejemplo 9	11	2,5

20 **Ejemplo A3**

Se utilizaron las siguientes 1,3-dicetonas disponibles comercialmente:

ES 2 720 595 T3



5 Las muestras de prueba se preparan agregando el catalizador de Ti y el aditivo de 1,3-dicetona a 7,52 g del componente A de la formulación básica de prueba del ejemplo A1. Después de mezclar el componente A con 2,0 g del componente B, se observa la vida útil en forma visual de la formulación (el tiempo en el que no se observa ningún cambio en la viscosidad), el tiempo hasta una viscosidad considerable y el tiempo hasta una viscosidad alta.

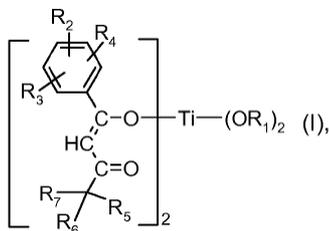
Los catalizadores y aditivos que se utilizan en el ensayo, así como los resultados de los ensayos, se recogen en la siguiente Tabla 3.

Tabla 3:

Catalizador/(g)	Aditivo/(g)	Vida útil visual (min.)	Considerablemente viscoso (min.)	Altamente viscoso (min.)
-	-	> 600		> 3000
Compuesto del Ejemplo 1 / 0,087	-	90	140	160
Compuesto del Ejemplo 1 / 0,087	CAS 118-71-4/0.022	240	480	540
Compuesto del Ejemplo 9 / 0,084	-	50	90	120
Compuesto del Ejemplo 9 / 0,084	CAS 120-46-7/0.021	240	420	480
Compuesto del Ejemplo 3 / 0,070	-	50	90	110
Compuesto del Ejemplo 3 / 0,070	CAS 18362-64-6/0.017	120	480	540
Compuesto del Ejemplo 4 / 0,071	-	50	110	120
Compuesto del Ejemplo 4 / 0,071	CAS 13988-67-5/0.018	240	420	480
Compuesto del Ejemplo 8 / 0,080	-	60	120	180
Compuesto del Ejemplo 8 / 0,080	CAS 1118-71 - 4/0.020	360	600	720
Compuesto del Ejemplo 10 / 0,099	-	60	150	170
Compuesto del Ejemplo 10 / 0,099	CAS 120-46-7/0.025	360	540	660
Compuesto del Ejemplo 11 / 0,108	-	60	180	240
Compuesto del Ejemplo 11 / 0,108	CAS 18362-64-6/0.027	600	1440	1800
Compuesto del Ejemplo 7 / 0,080	-	60	180	230
Compuesto del Ejemplo 7 / 0,080	CAS 13988-67-5/0.020	600	1020	1200

REIVINDICACIONES

1. Compuestos catalíticos de quelato de Ti de fórmula I



en la que

5 R₁ denota fenilo, ambos de los cuales están sustituidos con uno o más R'₂, R'₃ o R'₄;

o los dos R₁ juntos son alquileo C₁-C₈ lineal o ramificado no sustituido, alquileo C₁-C_a lineal o ramificado que está sustituido con uno o más fenilo o benzoilo, o los dos R₁ juntos son fenileno o bifenileno, en donde dicho fenileno o bifenileno no están sustituidos o están sustituidos por uno o más R'₂, R'₃ o R'₄;

R₂, R₃ y R₄, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ o alcoxi C₁-C₁₂ lineal o ramificado;

10 R'₂, R'₃ y R'₄, independientemente entre sí, son hidrógeno o alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado;

R₅, R₆ y R₇, independientemente entre sí, son hidrógeno o alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, siempre que no más de uno de R₅, R₆ y R₇ sea hidrógeno.

2. Compuestos de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, en los que

R₁ es fenilo que está sustituido con uno o más R'₂, R'₃ o R'₄;

15 o los dos R₁ juntos son alquileo C₁-C₆ lineal o ramificado no sustituido, alquileo C₁-C₆ lineal o ramificado que está sustituido con uno o más fenilo o benzoilo, o los dos R₁ juntos son bifenileno;

R₂, R₃ y R₄, independientemente entre sí, son hidrógeno o alcoxi C₁-C₄;

R'₂, R'₃, R'₄, independientemente entre sí, son hidrógeno o alquilo C₁-C₄;

R₅, R₆ y R₇ son alquilo C₁-C₄, en particular metilo.

20 3. Uso del compuesto catalítico de quelato de Ti de acuerdo con la reivindicación 1 como catalizador para las reacciones de poliadición o policondensación, que se catalizan mediante reactivos de tipo ácido de Lewis.

4. Una composición polimerizable que comprende

(a) al menos un componente de isocianato o isotiocianato bloqueado o no bloqueado,

(b) al menos un poliol; y

25 (c1) al menos un compuesto de catalizador de quelato de Ti como se define en la reivindicación 1.

5. Una composición polimerizable de acuerdo con la reivindicación 4, que comprende además de los componentes (a), (b) y (c1) un aditivo (d) adicional, en particular un compuesto fotosensibilizador.

30 6. Una composición polimerizable de acuerdo con la reivindicación 4, que comprende de 0,001 a 15% en peso, preferiblemente de 0,01 a 5% en peso, del compuesto catalítico de quelato de Ti como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-2, basado en la composición total.

7. Un proceso para polimerizar compuestos, que son capaces de entrecruzarse en presencia de un ácido de Lewis, caracterizado porque se añade un compuesto catalizador de quelato de Ti como se define en cualquiera de las

reivindicaciones 1-2, a dichos compuestos que son capaces de entrecruzarse en la presencia de un ácido de Lewis y la mezcla resultante se irradia con radiación electromagnética de un intervalo de longitud de onda de 200-800 nm.

- 5 8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el componente que es capaz de entrecruzamiento en presencia de un ácido de Lewis es una mezcla de (a) un componente de isocianato o isotiocianato bloqueado o no bloqueado y (b) un poliol.
9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque en lugar de irradiar con radiación electromagnética, la mezcla se somete a un tratamiento térmico, o la mezcla se irradia con radiación electromagnética y simultáneamente con o después de la irradiación se somete a un tratamiento térmico.
- 10 10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7 para la preparación de adhesivos, sellantes, recubrimientos, componentes de encapsulación, tintas de impresión, planchas de impresión, espumas, compuestos de moldeo o capas fotoestructuradas.
11. Uso de la composición polimerizable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6 para la preparación de adhesivos, recubrimientos, sellantes, componentes de encapsulado, tintas de impresión, planchas de impresión, espumas, compuestos de moldeo o capas fotoestructuradas.
- 15 12. Un sustrato recubierto, recubierto sobre al menos una superficie con una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6.
13. Una composición polimerizada o entrecruzada obtenida mediante el curado de una composición polimerizable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4-6.