



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 297 584**

(51) Int. Cl.:
C09D 175/16 (2006.01)
C09D 163/10 (2006.01)
C09D 133/14 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **05021576 .3**
(86) Fecha de presentación : **01.10.2005**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1647585**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **19.04.2006**

(54) Título: **Composiciones curables por radiación.**

(30) Prioridad: **15.10.2004 US 966790**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2008

(73) Titular/es: **Bayer MaterialScience L.L.C.**
100 Bayer Road
Pittsburgh, Pennsylvania 15205, US

(72) Inventor/es: **Bach, Hermann;**
Clemens, Roy B.;
Galeza, Larry;
Gambino, Charles A.;
Grace, Scott A.;
Dvorchak, Michael y
Subramanian, Ramesh

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones curables por radiación.

5 **Antecedentes de la invención**

Los recubrimientos curables por UV son uno de los sectores de más rápido crecimiento en la industria de los recubrimientos. En años recientes, la tecnología UV ha hecho irrupción en un gran número de segmentos del mercado como las fibras ópticas, los adhesivos sensibles ópticos y a la presión, aplicaciones automotrices tales como abrigo curados por UV, y recubrimientos en polvo curables por UV. La fuerza conductora de este desarrollo es principalmente la búsqueda de un incremento en la productividad de los procesos de curado y de recubrimiento. En las aplicaciones de repintado de automóviles donde las reparaciones menores necesitan ser realizadas con rapidez y a temperatura ambiente, la tecnología UV promete incrementar en forma significativa la productividad en el trabajo en un taller de reparación de automóviles. El desarrollo de las aplicaciones de repintado abren nuevos caminos para la tecnología UV. Las preocupaciones de seguridad asociadas con el uso de lámparas UV en los talleres de reparación probablemente impedirán el uso de fuentes de luz de alta intensidad. Las lámparas relativamente económicas de baja intensidad que emiten únicamente en la región UV-A del espectro electromagnético están tomando su lugar proponiendo por lo tanto nuevos retos a los desarrolladores y formuladores de resinas.

Las composiciones de recubrimiento curables por UV se conocen en el estado del arte. La patente estadounidense No. 5.684.081 describe una dispersión acuosa curable por radiación, aunque la referencia no dice nada con respecto a la longitud de onda de la radiación utilizada. También se conocen composiciones que son curables por medio de la utilización de radiación UV que tiene un contenido muy bajo de UV-B y sustancialmente no contiene UV-C (ver, por ejemplo, la publicación de la solicitud de patente estadounidense 2003/0059555 y la patente estadounidense No. 6.538.044). Las composiciones descritas en la patente 6.538.044 son recubrimientos de laca con fragancia que no son acuosas y no están basadas en la química del uretano. La publicación 2003/0059555 describe composiciones con base en un solvente, útiles como iniciadoras. Las composiciones allí son no acuosas y requieren el frotamiento del recubrimiento con un solvente orgánico seguido por la exposición a una radiación UV y antes de pulir la parte recubierta.

La patente estadounidense No. 6.559.225 describe una dispersión acuosa de poliuretano para ser utilizada en lacados y recubrimientos. La patente 6.559.225 no describe el curado con UV, y sugiere que las dispersiones descritas allí se pueden combinar con aglomerantes curables por radiación (columna 5, líneas 17-20). La patente estadounidense No. 6.579.932 describe una composición acuosa de recubrimiento que es una mezcla de una dispersión híbrida de poliuretano/acrilato y una resina de poliuretano con grupos oxidantes de secado. La patente 6.579.932 no describe el curado con UV.

Las dispersiones acuosas curables por radiación también se conocen (ver, por ejemplo, las patentes estadounidenses Nos. 5.362.773, 6.011.078, 6.479.577, 6.521.702 y 6.541.536).

También se conocen composiciones no acuosas curables por radiación. WO 01/74499 describe una composición iniciadora que comprende uno o más compuestos que contienen dos o más grupos polimerizables etilénicamente insaturados por molécula. Entre los compuestos descritos están los acrilatos epóxicos, acrilatos de uretano y poliésteres insaturados. Las composiciones descritas allí también requieren de cantidades significativas de materiales de peso molecular relativamente bajo (tales como etilhexil acrilato y isobornil metacrilato). La publicación WO 01/74499 indica que las composiciones descritas allí pueden ser curadas con radiación UV utilizando lámparas UV que tiene una relación UV-B:UV-A de 1:1 o menor y sustancialmente no contienen UV-C. Como en la publicación 2003/0059555 mencionada anteriormente, las composiciones requieren el frotamiento del recubrimiento con un solvente orgánico seguido por la exposición a la radiación UV y antes del pulimento de la parte recubierta. Se describen composiciones similares en las solicitudes publicadas para patente estadounidense US 2003/0045598 y US 2003/045596, y en las patentes estadounidenses Nos. 4.937.173, 5.013.631, 5.213.875 y 6.509.389.

También se describen acrilatos de uretano curables por radiación en las patentes estadounidenses Nos. 4.380.604, 6.232.360, 6.753.394 y 6.790.485. Finalmente, se describen acrilatos epóxicos curables por radiación en las patentes estadounidenses Nos. 5.726.255, 5.756.829, 6.359.082 y RE 37.448.

Se han descubierto ahora composiciones que pueden ser curadas con radiación que tienen una longitud de onda de al menos 300 nm y preferiblemente entre 320 nm y 450 nm.

60 **Descripción de la invención**

Más particularmente, la presente invención está dirigida a una composición curable por radiación que tiene una longitud de onda de 300 nm o más, y preferiblemente radiación que tiene una longitud de onda aproximadamente desde 320 nm hasta aproximadamente 450 nm. Las composiciones de la invención no requieren frotar con un solvente y pueden ser pulidas inmediatamente después de la exposición a la radiación. Además, las composiciones de la invención pueden ser utilizadas como iniciadoras, selladoras, rellenos, masillas y recubrimientos de superficie sobre una variedad de sustratos diferentes, tales como metal, madera, corcho, plástico, cuero, textiles, fieltro, vidrio, papel, sustratos minerales o compuestos.

ES 2 297 584 T3

Las composiciones de la presente invención son composiciones no acuosas, que contienen un monómero no etilénicamente insaturado, y que contienen:

A) desde 1 hasta 99% en peso, preferiblemente aproximadamente desde 10 hasta aproximadamente 90% en peso, y más preferiblemente aproximadamente desde 25 hasta aproximadamente 75% en peso, de un polímero insaturado de (met)acrilato u oligómero seleccionado del grupo que consiste de:

a) un polímero insaturado de (met)acrilato de uretano u oligómero, que tiene un contenido de grupos isocianato del 1% en peso o menor y se prepara por medio de la reacción de:

ai) uno o más poliisocianatos orgánicos, y

a ii) un (met) acrilato insaturado seleccionado del grupo que consiste de:

1) 0 a 100% en peso de un poliol insaturado de (met)acrilato de poliéter que tiene un número de OH de 30 a 500 (preferiblemente aproximadamente desde 100 hasta aproximadamente 400 y lo más preferible aproximadamente desde 200 hasta aproximadamente 300), y preparado por medio de la reacción de un di o poliol de poliéter con ácido acrílico y/o metacrílico, y

2) 0 a 100% en peso de un mono, di, tri o poli-hidroxil -alquilo de C₁-C₁₀ o (met)acrilato de arilo de C₆-C₁₀, en donde los porcentajes en peso de los componentes a ii)1) y a ii)2) se basan en el peso total de los componentes a ii)1) y a ii)2) y un 100% total,

en una proporción de equivalente de isocianato a hidroxilo de 0,95:1 hasta 1:0,95 (y preferiblemente 1:1),

b) un poliol insaturado de (met)acrilato de poliéter que tiene un número de OH desde 30 hasta 100 (preferiblemente aproximadamente desde 30 hasta aproximadamente 70 y lo más preferible aproximadamente desde 35 hasta aproximadamente 65), y preparado por medio de la reacción de un di o poliol de poliéter con ácido acrílico y/o metacrílico, y

c) mezclas de los mismos,

B) 1 a 99% en peso, preferiblemente aproximadamente desde 10 hasta aproximadamente 90% en peso y lo más preferible aproximadamente desde 25 hasta aproximadamente 75% en peso, de un epoxi (met)acrilato insaturado que está sustancialmente libre de grupos epóxido y se prepara por medio de la reacción de:

bi) uno o más compuestos orgánicos que contienen al menos un grupo epóxido y que tienen un peso molecular promedio desde 130 hasta 1000,

bii) 1,3 a 3,0 equivalentes de carboxilo de ácido o anhídrido dicarboxílico orgánico que tiene un peso molecular promedio desde 98 hasta 166,

biii) 1 equivalente de hidroxilo de un grupo hidroxilo que contiene un grupo de reacción, preparado en una proporción de equivalentes de carboxilo a hidroxilo de 0,6:1 hasta 0,95:1 de

1) ácido (met)acrílico y

2) alcoholes tri o tetrahidroxilo éter que tiene un peso molecular promedio desde 180 hasta 1000 y que contiene al menos dos unidades de óxido de etileno y/o de propileno como parte de una estructura éter,

siendo la proporción de equivalentes de reactivo de los componentes bii) hasta biii) con respecto a los equivalentes de epóxido del componentes bi) al menos aproximadamente de 1:1,

C) 0,1 hasta 10% en peso, preferiblemente aproximadamente desde 0,5 hasta aproximadamente 6% en peso, y lo más preferible aproximadamente desde 1 hasta aproximadamente 4% en peso, de 1 o más fotoiniciadores, en donde el % en peso del componente C) se basa en el peso combinado de los componentes A)B) y en donde los porcentajes de los componentes A) y B) es de un 100% total, y

D) 0 a 90% en peso del solvente o una mezcla de solventes, en donde el % en peso del componente D) se basa en la cantidad total combinada de componentes A) y B).

El componente A) es un polímero insaturado de (met)acrilato u oligómero seleccionado en forma amplia del grupo que consiste de (met)acrilatos de uretano, (met)acrilatos de poliéter y mezclas de los mismos. Los (met)acrilatos de uretano útiles se describen en las patentes estadounidenses Nos. 4.380.604 y 6.753.394. Los epoxi acrilatos útiles se describen en las patentes estadounidenses Nos. 5.726.255 y RE 37.448.

ES 2 297 584 T3

Como se utiliza aquí la frase “monómero etilénicamente insaturado” significa un compuesto con un peso molecular relativamente bajo que tiene un peso molecular promedio aproximadamente menor a 250.

Componente A)

El componente A) es un polímero insaturado de (met)acrilato u oligómero seleccionado del grupo que consiste de:

a) Un polímero insaturado de (met)acrilato de uretano u oligómero, que tiene un contenido de grupos isocianato del 1% en peso o menor, y se prepara por medio de la reacción de:

ai) uno o más poliisocianatos orgánicos, y

aii) un (met)acrilato insaturado seleccionado del grupo que consiste de:

1) 0 a 100% en peso de un poliol insaturado de (met)acrilato de poliéter tiene un número de OH desde 30 hasta 500 (preferiblemente aproximadamente desde 100 hasta aproximadamente 400 y lo más preferible aproximadamente desde 200 hasta aproximadamente 300), y preparado por reacción de un di o poliol de poliéter con ácido acrílico y/o metacrílico, y

2) 0 a 100% en peso de un mono, di, tri o poli-hidroxil-alquilo C₁-C₁₀ o arilo C₆-C₁₀ (met)acrilato, en donde los porcentajes en peso de los componentes aii)1) y aii)2) se basan en el peso total de los componentes aii)1) y aii)2) y un 100% total,

en una proporción de equivalentes de isocianato a hidroxilo de 0,95:1 hasta 1:0,95,

b) un poliol insaturado de (met)acrilato de poliéter que tiene un número de OH desde 30 hasta 100 (preferiblemente aproximadamente desde 30 hasta aproximadamente 70 y lo más preferible aproximadamente desde 35 hasta aproximadamente 65), y preparado por medio de la reacción de un di o poliol de poliéter con ácido acrílico y/o metacrílico, y

c) mezclas de los mismos.

Como se observó anteriormente, se describen los (met)acrilatos de uretano útiles A)a) en las patentes estadounidenses Nos. 4.380.604 y 6.753.394. Tales (met)acrilatos de uretano se preparan generalmente por medio de la reacción de uno o más isocianatos con un (met)acrilato insaturado que contiene un grupo hidroxilo.

Los poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos orgánicos que tienen grupos isocianato enlazados en forma alifática, en forma cicloalifática y/o en forma aromática y generalmente tienen pesos moleculares aproximadamente desde 144 hasta aproximadamente 1000, más preferiblemente aproximadamente desde 168 hasta aproximadamente 300. Los ejemplos adecuados incluyen butilén diisocianato, hexametilén diisocianato (HTI), isoforona diisocianato (IPDI), 3(4)-isocianatometil-metilciclohexil isocianato (IMCI), trimetilhexametilén diisocianato (2,2,4 y/o 2,4,4-trimetil-hexametilén diisocianato), los bis(4,4'-isocianato-ciclohexil)metanos isómeros (H₁₂MDI), los bis(isocianato-metil)-metilciclohexanos isómeros, isocianatometil-1,8-octan diisocianato, 1,4-ciclohexilén diisocianato, 1,4-fenilén diisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluilén diisocianato (TDI), 1,5-naftilén diisocianato, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetan diisocianato (MDI), trifenilmetan-4,4',4''-triisocianato o sus derivados que tienen una estructura de uretano, isocianurato, alofanato, biuret, uretdiona, iminooxadiazinediona y/o mezclas de los mismos así como mezclas de diisocianatos alifáticos y aromáticos y/o poliisocianatos. La producción de tales derivados es conocida y se describe, por ejemplo, en las patentes estadounidenses Nos. 3.124.605, 3.183.112, 3.919.218, y 4.324.879 y en la patente europea No. 798.299.

Se usan preferiblemente HDI, IPDI, TDI, H12MDI y/o poliisocianatos que contienen el grupo isocianurato obtenidos por trimerización de HDI, TDI o IPDI. Son particularmente preferidos HDI y IPDI y mezclas de los mismos.

En la preparación del (met)acrilato insaturado de uretano, el poliisocianato reacciona en un isocianato con una proporción de equivalentes de OH de 0,95:1 hasta 1:0,95 (y más preferiblemente aproximadamente 1:1) con i) un (met)acrilato insaturado de poliéter que tiene un número de OH aproximadamente desde 30 hasta aproximadamente 300, ii) un alquilo C₁ hasta C₁₀ mono, di, tri, o polihidroxilo o (met)acrilato de arilo C₆ hasta C₁₀, o iii) una mezcla de los mismos. El (met)acrilato insaturado de uretano resultante tendrá un contenido de grupos isocianato menor al 1% en peso.

Los (met)acrilatos insaturados de poliéter útiles se preparan por medio de la reacción de un poliol de poliéter (que tiene una funcionalidad hidroxilo de 2 a 6) con ácido acrílico y/o metacrílico. Los polioles adecuados de poliéter son del tipo conocido en el arte de los poliuretanos y se preparan generalmente por medio de la reacción de una molécula adecuada de partida (tal como, por ejemplo, etilén glicol, propilén glicol, butanol, glicerol, trimetilol propano, hexano diol, pentaeritritol y similares) con óxido de etileno, óxido de propileno o una mezcla de los mismos. El poliéter reacciona luego con ácido acrílico y/o metacrílico. Cuando se utiliza el (met)acrilato insaturado para preparar el (met)acrilato insaturado de uretano, se selecciona el poliéter para producir el (met)acrilato que tiene el número de OH requeridos y reaccionan los componentes en cantidades tales que el (met)acrilato insaturado resultante del poliéter tiene un número de OH desde 30 hasta 500, preferiblemente aproximadamente desde 100 hasta aproximadamente

400 y los más preferible aproximadamente desde 200 hasta aproximadamente 300. En el caso en donde el (met)acrilato insaturado va a ser utilizado como parte o todo el componente A); el poliéter se selecciona para producir el (met)acrilato que tiene el número de OH requeridos y el poliéter y el ácido acrílico (y/o metacrílico) reaccionan en cantidades tales que el (met)acrilato insaturado resultante del poliéter tiene un número de OH aproximadamente desde 30 hasta aproximadamente 100, preferiblemente aproximadamente desde 100 hasta aproximadamente 400 y lo más preferible aproximadamente desde 200 hasta aproximadamente 300.

Los (met)acrilatos útiles mono, di, tri, o polihidroxil alquilo C_1 a C_{10} o arilo C_6 a C_{10} también son conocidos en el arte de los poliuretanos. Tales materiales se preparan por medio de la reacción de dioles, trioles y polioles de peso molecular relativamente bajo (tales como etilén glicol, propilén glicol, butanol, glicerol, trimetilol propano, hexano diol, pentaeritritol y similares) con ácido acrílico y/o metacrílico en cantidades tales que el producto resultante contiene uno o más grupos hidroxilo. Los ejemplos específicos incluyen hidroxietil acrilato, hidroxipropil acrilato, hidroxibutil acrilato, hidroxipropil acrilato, hidroxihexil acrilato, triglicerol diacrilato, dipentaeritritol pentaacrilato, y los metacrilatos correspondientes.

Componente B)

El componente B) es un epoxi (met)acrilato insaturado que está sustancialmente libre de grupos epóxido y se prepara por medio de la reacción de:

- bi) uno o más compuestos orgánicos que contienen al menos un grupo epóxido y que tienen un peso molecular promedio desde 130 hasta 1000,
- bii) 1,3 hasta 3,0 (preferiblemente de 1,8 hasta 2,2, y lo más preferible de 1,9 hasta 2,1) equivalentes de carboxi del ácido o anhídrido dicarboxílico orgánico que tiene un peso molecular promedio de 98 hasta 166.,
- biii) 1 equivalente de hidroxil de un grupo hidroxilo que contiene un producto de reacción, preparado en una proporción de equivalente de carboxi a hidroxilo de 0,6:1 hasta 0,95:1 de:
- 1) ácido (met)acrílico y
- 2) alcoholes tri o tetrahidroxil éter que tiene un peso molecular promedio desde 180 hasta 1000 y que contiene al menos dos unidades de óxido de etileno y/o de propileno como parte de una estructura éter,

siendo la proporción de equivalentes de reactivo de los componentes bii) hasta biii) con respecto a los equivalentes de epóxido del componentes bi) al menos aproximadamente de 1:1.

Como se observó anteriormente, los epoxi (met)acrilatos insaturados útiles se describen en las patentes estadounidenses Nos. 5.726.255, 6.359.082 y RE 37.448.

El epoxi (met)acrilato utilizado en la presente invención se prepara por medio de la reacción de un compuesto(s) orgánico(s) que contienen grupos epóxido con bii) de 1,3 hasta 3,0 equivalentes de carboxilo de ácido o anhídrido dicarboxílico orgánico que tiene un peso molecular aproximadamente de 98 hasta aproximadamente 166 y bii) 1 equivalente de hidroxil de productos de reacción que contienen al grupo OH que se preparan en una proporción de equivalentes de COOH/OH de 0,6:1 hasta 0,95:1, de 1) ácido (met)acrílico y 2) alcoholes del éter tri o tetrahídrico que tiene un peso molecular promedio de 180 a 1000 y que contiene al menos dos unidades de óxido de etileno y/o de propileno como parte de una estructura éter.

Dentro del contexto de la presente invención, "compuestos que tienen grupos epóxido" significa compuestos orgánicos que tienen un peso molecular promedio (M_n) aproximadamente de 130 hasta aproximadamente 1000 y contienen un promedio de al menos un grupo epóxido (preferiblemente de 1,5 hasta 6 y más preferiblemente de 1,5 hasta 2) por molécula. Un "equivalente de epóxido" significa la cantidad de compuestos epóxidos en gramos que contiene un mol de grupos epóxido.

Los compuestos preferidos que tienen grupos epóxido son aquellos que tienen un peso de equivalentes de epóxido de 100 a 500. Los ejemplos incluyen poliglicidiléteres de fenoles polihídricos tales como pirocatecol, resorcinol, hidroquinona, 4,4'-dihidroxidifenilmetano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A), 4,4'-dihidroxidifenilciclohexano, 4,4'-dihidroxil-difenilsulfona, tris-(4-hidroxifenil)-metano y novolacs (esto es, productos de reacción de fenoles mono o polihídricos con aldehídos, particularmente formaldehído, en presencia de catalizadores ácidos). Se prefieren los éteres poliglicidilo de bisfenol A.

También son adecuados los glicidil éteres de monoalcoholes tales como n-butanol ó 2-etilhexanol; éteres de glicidilo de alcoholes polihídricos tales como butano 1,4-diol, buteno 1,4-diol, hexano 1,6-diol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol y polietilén glicoles; triglicidil isocianurato; poliglicidil tioéteres de tioles polihídricos tales como bis-mercaptometilbenceno; glicidil ésteres de ácidos monocarboxílicos tales como el ácido versático; y glicidil ésteres de ácidos carboxílicos polivalentes, aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos tales como el diglicidil éster del ácido ftálico, el diglicidil éster del ácido isoftálico, el diglicidil éster del ácido tereftálico, el diglicidil éster del ácido tetrahidroftálico, el diglicidil éster del ácido adípico y el diglicidil éster del ácido hexahidroftálico.

ES 2 297 584 T3

Los ácidos dicarboxílicos o anhídridos del ácido dicarboxílico (bii)) se seleccionan entre ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados o insaturados que contienen de 4 a 10 átomos de carbono tales como el ácido fumárico, el ácido maléico, el ácido succínico, el ácido adípico, el ácido sebáico, el ácido itacónico y/o los anhídridos correspondientes; los ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos o los anhídridos de ácido dicarboxílico que contienen de 8 a 10 átomos de carbono tales como el ácido tetrahidroftálico, el ácido hexahidroftálico, el ácido dicarboxílico norborneno y/o anhídridos de los mismos; y ácidos dicarboxílicos aromáticos que contienen 8 átomos de carbono o anhídridos de los mismos tales como ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico.

Los anhídridos dicarboxílicos (bii)) se seleccionan a partir de anhídridos dicarboxílicos saturados, aromáticos o anhídridos dicarboxílicos insaturados (ciclo)alifáticos que tienen de 4 a 9 átomos de carbono tales como los anhídridos de ácido maléico, ácido succínico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico o ácido dicarboxílico norborneno. En el cálculo de la proporción de equivalentes de carboxilo (componente biii) con respecto a equivalentes de hidroxilo (componente bii), un grupo anhídrido carboxílico es igual a dos grupos carboxilo.

El componente biii) se selecciona a partir de los productos de reacción que contienen grupos OH del ácido (met)acrílico con alcoholes del éter tri o tetrahídrico que tienen un peso molecular promedio (determinado por medio del análisis del grupo terminal) de 180 a 1000 y que contienen al menos dos unidades de óxido de etileno y/o de propileno como parte de una estructura de éter. Estos productos de reacción se preparan en una proporción de equivalentes de COOH/OH de 0,6:1 a 0,95:1, preferiblemente 0,65:1 a 0,90:1. Los alcoholes de éter se obtienen por medio de la alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas en forma conocida. Las moléculas iniciadoras preferidas son o bien alcoholes tri o tetrahídricos libres de grupos éter, que corresponden a los alcoholes de éter. Los ejemplos incluyen glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol y mezclas de los mismos. Los alcoholes de éter tiene preferiblemente un grado de alcoxilación de 2 a 20, más preferiblemente de 2 a 15. El grado de alcoxilación se refiere al número promedio de moles de óxido de etileno y/o de óxido de propileno que han sido añadidas a 1 mol de un alcohol utilizado como molécula iniciadora.

La reacción entre los componentes 1) y 2) tiene lugar de acuerdo con métodos conocidos, por ejemplo, por esterificación azeotrópica de ácido (met)acrílico con los alcoholes de éter. La reacción de los epóxidos con compuestos bii) y biii) también puede tener lugar en una etapa, por ejemplo, de acuerdo con el proceso de DE-OS 2.429.527 y DE-A 2.534.012 (que corresponden a las patentes estadounidenses Nos. 4.253.198 y 4.081.492, respectivamente), opcionalmente en la presencia de solvente. Los solventes adecuados incluyen solventes inertes tales como acetato de butilo, tolueno, ciclohexano y mezclas de los mismos. Si se desea, los componentes bii) y biii) pueden reaccionar antes de reaccionar con el compuesto que contiene al grupo epóxido (ver la patente estadounidense No. 5.726.255 y la patente estadounidense nuevamente publicada 37.448). La reacción se lleva a cabo generalmente en presencia aproximadamente de 0,01 a 3% en peso con base en el epóxido, de catalizadores tales como aminas terciarias, sales de amonio cuaternarias, hidróxidos de alquilo, sales de álcali de ácidos carboxílicos orgánicos, mercaptanos, sulfuros de dialquilo, compuestos de sulfonio o de fosfonio y fosfinas. Se prefiere particularmente el uso de sales de amonio cuaternario tales como el cloruro de trietilbencilamonio. La reacción tiene lugar entre 20 y 120°C, preferiblemente entre 40 y 90°C.

Los epoxi (met)acrilatos se pueden modificar opcionalmente con compuestos básicos de nitrógeno en una cantidad suficiente para proveer hasta 0,3 equivalentes de NH por equivalente de epóxido. La reacción de modificación se puede llevar a cabo antes o después de la reacción de epóxido con los componentes bii) y biii). Los compuestos básicos adecuados de nitrógeno incluyen amoniaco, mono o poliaminas (ciclo)alifáticas primarias o secundarias, que tienen preferiblemente un peso molecular de 31 a 300. Los ejemplos de aminas primarias incluyen mono y diaminas tales como metilamina, n-butilamina, n-hexilamina, 2-etilhexilamina, ciclohexilamina, etanolamina, bencilamina, etilen diamina, los diaminobutanos isoméricos, los diaminohexanos isoméricos y 1,4-diaminociclohexano. Los ejemplos de aminas secundarias incluyen dimetilamina, dietilamina, dietanolamina, diisopropanolamina, N-metiletanolamina y N-ciclohexilisopropilamina.

La reacción de los grupos epóxido con los compuestos de nitrógeno puede tener lugar opcionalmente en presencia de solventes tales como aquellos previamente expuestos. La reacción se lleva a cabo preferiblemente en ausencia de solvente. La temperatura de reacción está entre 20 y 120°C, preferiblemente 40 y 90°C.

Se escogen las cantidades de los compuestos de partida de tal manera que la reacción conduzca esencialmente a la conversión completa de los grupos epóxido originalmente presentes.

Con el propósito de proteger a los productos polimerizables de la reacción de acuerdo con la invención de la polimerización prematura no deseada, es aconsejable añadir, durante el proceso de preparación, 0,001 a 0,2% en peso, con base en la mezcla total de reacción que incluye auxiliares y aditivos, de inhibidores de polimerización o antioxidantes, tales como fenoles y derivados de fenol, preferiblemente fenoles impedidos estéricamente. Otros estabilizadores adecuados son descritos en "Methodender organischen Chemie" (Houben-Weyl), cuarta edición, vol. XIV/1, páginas 433-452, 756, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, e incluyen 2,6-di-tert-butyl-p-cresol, hidroquinona monometiléter y/o fenotiazina.

Componente C

El componente C), el fotoiniciador, puede ser sustancialmente cualquier fotoiniciador. Se pueden utilizar una variedad de fotoiniciadores en las composiciones de curado por radiación de la presente invención. Los fotoiniciadores usuales son del tipo que generan radicales libres cuando se exponen a energía radiante. Los fotoiniciadores adecuados incluyen, por ejemplo compuestos aromáticos de cetona, tales como benzofenonas, alquilbenzofenonas, cetona de Michler, antrona y benzofenonas halogenadas. Otros compuestos adecuados incluyen, por ejemplo, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoidifosfina, ésteres del ácido fenilgloxílico, antraquinona y los derivados de los mismos, bencil cetales e hidroxialquilfenonas. Ilustrativo de fotoiniciadores adicionales adecuados incluyen 2,2-dietoxiacetofenona; 2 ó 3 ó 4-bromoacetofenona; 3 ó 4-alil-acetofenona; 2-acetonaftona; benzaldehído; benzoína; los ésteres de alquil benzoína; benzofenona; benzoquinona; 1-cloroantraquinona; p-diacetil-benceno; 9,10-dibromoantraceno, 9,10-dicloroantraceno; 4,4-diclorobenzofenona; tioxantona; isopropiltioxantona; metiltioxantona; α,α,α -tricloro-para-t-butil acetofenona; 4-metoxibenzofenona; 3-cloro-8-nonilxantona; 3-iodo-7-metoxixantona; carbazol; 4-cloro-4'-bencilbenzofenona; fluoreno; fluorenona; 1,4-naftilfenilcetona; 1,3-pentanediona; 2,2-di-sec-butoxi acetofenona; dimetoxifenil acetofenona; propiofenona; isopropiltioxantona; clorotioxantona; xantona; maleimidas y sus derivados; y mezclas de los mismos. Existen varios fotoiniciadores adecuados comercialmente disponibles con Ciba que incluyen Irgacure 184 (1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona), Irgacure 819 óxido de (bis(2,4,6-trimetilbenzoyl)-fenilfosfina), Irgacure 1850 (una mezcla 50/50 de óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentil-fosfina y 1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona), Irgacure 1700 (una mezcla 25/75 de óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentil-fosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona), Irgacure 907 (2-metil-1 [4-(metiltio)fenil]-2-morfolonopropan-1-ona), Darocur MBF (un éster metílico del ácido fenil gloxílico), Irgacure 2020 mezcla Fotoiniciadora (20% en peso del óxido de fenilbis(2,3,6-trimetil benzoil)fosfina y 80% en peso de 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona) y Darocur 4265 (una mezcla 50/50 de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoyl)-fenilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona). El listado anterior pretende ser ilustrativo únicamente y no tiene por objeto excluir a ninguno de los fotoiniciadores adecuados. Aquellos capacitados en el arte sabrán las concentraciones a las cuales se emplean efectivamente los fotoiniciadores y generalmente la concentración no excederá aproximadamente el 10% en peso de la composición de recubrimiento curable por radiación.

Aquellos capacitados en el arte de la fotoquímica saben que los fotoactivadores pueden ser utilizados en combinación con los fotoiniciadores anteriormente mencionados y que a veces se logran efectos sinérgicos cuando se utilizan tales combinaciones. Los fotoactivadores son bien conocidos en el arte y no requieren una descripción adicional para saber lo que son y las concentraciones a las cuales son efectivos. No obstante, se puede mencionar a manera de ilustración de fotoactivadores adecuados, metilamina, tributilamina, metildietanolamina, 2-aminoetilanolamina, alilamina, ciclohexilamina, ciclopentadienilamina, difenilamina, ditolilamina, trixililamina, tribencilamina, n-ciclohexil-etileneimina, piperidina, N-metilpiperazina, 2,2-dimetil-1,3-bis(3-N-morfolinil)-propioniloxipropano, y mezclas de los mismos.

El curado puede tener lugar también en presencia de compuestos que generan radicales libres tales como (hidroxi) peróxidos, opcionalmente en presencia de aceleradores y catiónicamente en presencia de superácidos tales como las sales metálicas de fenil sulfonio.

Componente D

Las composiciones de la presente invención también pueden contener uno o más solventes en una cantidad desde 0 hasta aproximadamente 90% en peso, en donde el % en peso se basa en las cantidades combinadas totales de los componentes A) y B). El solvente debe ser inerte con cualquiera de los otros componentes. Los solventes útiles incluyen compuestos cicloalifáticos y alifáticos C_5-C_8 , hidrocarburos fluorados y/o clorados, ésteres alifáticos, éteres alifáticos y cetonas y solventes aromáticos conocidos. Los ejemplos específicos de solventes útiles incluyen acetato de etilo, acetato de butilo, tolueno, hexano, heptano, ciclohexano, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, metil n-amil cetona, isopropanol, éter monobutílico del etilén glicol, éter monobutílico del dietilén glicol y nafta solvente. También se pueden cargar las formulaciones con o sin solventes en contenedores de aerosol.

Otros Aditivos

Como se conoce en el arte, y dependiendo de la aplicación para el recubrimiento, se pueden utilizar aditivos adicionales. Tales aditivos incluyen agentes dispersantes, agentes auxiliares de flujo, agentes de espesamiento, agentes desespumantes, agentes desaeradores, pigmentos, rellenos, agentes de allanamiento y agentes humectantes. Además, cuando el artículo que va a ser recubierto tiene una forma tal que porciones del recubrimiento pueden no quedar expuestas a la radiación, es posible añadir materiales que entrelacen completamente grupos carboxilo, hidroxilo, amino o humedad. Tales materiales incluyen carbodiimidas, aziridinas, cationes polivalentes, maleimina/formaldehído, epóxidos, e isocianatos. Cuando se utilizan, tales entrelazadores se deben utilizar en una cantidad desde 0,1 hasta 35% en peso con base en el peso combinado de los componentes A) y B).

Aplicación y Curado

Generalmente, los componentes A) y B) se mezcla primero entre ellos y luego se añade el componente C) y cualquier otro aditivo. La composición de la invención se puede aplicar sobre los más variados sustratos por medio de rocío, laminación, recubrimiento con espátula, vertimiento, cepillado, inmersión, espátula para masilla o rodillo para

ES 2 297 584 T3

restregar. Cualquier solvente presente puede ser entonces retirado por medio de una hornada en un horno convencional a temperatura aproximada entre 20 y 110°C, preferiblemente aproximadamente entre 35 y aproximadamente 60°C durante un período aproximado de 1 a 10 minutos, preferiblemente entre 4 y 8 minutos. El solvente también puede ser eliminado utilizando fuentes de radiación tales como infrarrojo o microondas.

Una vez que se ha retirado el solvente en el horno, se somete el sustrato recubierto a radiación UV que tiene una longitud de onda de al menos 300 nm y preferiblemente radiación que tenga una longitud de onda aproximadamente entre 320 y 450 nm. La distancia entre la superficie y la fuente de radiación dependerá de la intensidad de la fuente de luz y generalmente no debe ser mayor a cuatro pies. El tiempo durante el cual se somete el sustrato recubierto a la radiación dependerá de la intensidad y de la longitud de onda de la radiación, la distancia de las fuentes de radiación, el contenido de solvente en la formulación, la temperatura y la humedad de los alrededores del curado, pero generalmente será menor a 15 minutos y puede ser tan corto como 0,1 segundos.

Los recubrimientos curados se distinguen por su lijabilidad.

Como se observó anteriormente, las composiciones se pueden curar utilizando fuentes de radiación que tienen longitudes de onda de al menos 300 nm y preferiblemente aproximadamente entre 320 y 450 nm. La radiación puede ser suministrada por medio de cualquier fuente adecuada tal como lámparas UV que tienen o bien emisión infrarroja reducida o lámparas UV que cuentan con filtros para eliminar las emisiones infrarrojas o las así llamadas LED (dispositivos de emisión de luz) que emiten radiación en la longitud de onda anotada. Los dispositivos comercialmente disponibles particularmente útiles incluyen: la lámpara Panacol UV H-254 (disponible con Panacol-Elisol GmbH) - una lámpara de haluro metálico dopada con hierro de 250 W libre de ozono con longitud de onda espectral entre 320 y 450 nm; Panacol UVF-450 (320 nm a 450 nm dependiendo del filtro negro, azul o claro utilizado); Honle UVA HAND 250 CUL (disponible con Honle UV America Inc.) - que emite una intensidad máxima UVA en el rango de 320 a 390 nm; lámpara PMP de haluro metálico de 250 vatios (disponible con Pro Motor Car Products Inc.); Cure-Tek UVA-400 (disponible con H&S Autoshot) que tiene un bulbo de haluro metálico de 400 vatios y el ensamblaje de lámpara puede contar con diferentes filtros como el azul, azul claro o el claro para controlar/eliminar la radiación infrarroja de la fuente de la lámpara); sistema de lámpara de taller Con-Trol-Cure Scarab-250 UV-A (disponible con UV Process Supply Inc - tiene una lámpara de haluro metálico dopado con hierro de 250 vatios con una salida de longitud de onda espectral de 320 a 450 nm); Con-Trol-Cure - UV LED Cure-All 415 (disponible con UV Process Supply Inc. - longitud de onda espectral de 415 nm con un rango de vataje de operación de 2,5 a 7,95 vatios); Con-Trol-Cure - UV LED Cure-All 390 (disponible con UV Process Supply Inc. - longitud de onda espectral de 390 nm con un rango de vataje de operación de 2,76 a 9,28 vatios); lámpara UV, UV H253 (disponible con UV Light Technologies - la unidad contiene una lámpara de haluro metálico dopada con hierro de 250 vatios que cuenta con un filtro de vidrio negro para producir una longitud de onda espectral entre 300 y 400 nm); módulo de curado Radion RX10 que utiliza una fuente de luz UV de alta intensidad de estado sólido de Phoseon Technology; sistema UV de microondas de baja intensidad UV System modelo QUANT-18/36 (disponible con Quantum Technologies - rango de intensidad UV: 3-30 mW/cm²; rango espectral UV: 330-390 nm); WorkLED (disponible con Inretech Technologies utilizando arreglos LED de 400 nm); Flashlight MC con adaptador 20xLED (disponible con Inretech Technologies utilizando LED de 400 nm); y una lámpara Phillips TL03 con una salida de radiación por encima de 380 nm.

Los ejemplos que siguen pretenden ilustrar la invención sin restringir su alcance. A menos que se indique otra cosa, todos los porcentajes y partes son en peso.

En los ejemplos, se utilizaron los siguientes materiales:

TiO₂ - TiO₂ R-960, disponible con DuPont

Tronox-A - Pigmento no tratado de anatasa disponible con Kerr-McGee Pigments GmbH & Co.

Epon 828 - Resina epóxica aromática con base en bisfenol A y epíclorohidrina con un peso equivalente de epoxi de 190 disponible con Resolution Performance Products.

Desmodur N3600 - Trímero de Hexametilen Diisocianato de baja viscosidad disponible con Bayer MaterialScience LLC.

Barytes1 - Sparmite No. 1 Barytes - Pigmento para extender de sulfato de bario de Elementis Pigments, Inc.

CC - Carbonato de calcio, Vicron 15-15, disponible con Whittaker, Clark & Daniels, Inc.

T399 - Talco 399, disponible con Whittaker, Clark & Daniels, Inc.

B318 - Un pigmento de óxido de hierro disponible como Bayferrox 318M de Bayer Chemical Corporation.

CD9052 - Promotor de adhesión de éster de ácido trifuncional de Sartomer Inc.

ES 2 297 584 T3

IRG2020 - Mezcla Fotoiniciadora {20% en peso de óxido de Fenil bis(2,4,6-trimetil benzoil) fosfina (1819) y 80% en peso de 2-Hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona (D1173)} de Ciba Specialty Chemicals.

5 IRG819 - Fotoiniciador Irgacure 819, {óxido de fenil bis (2,4,6-trimetil benzoil) fosfina} disponible con Ciba Specialty Chemicals.

Polímero A1

10 *Insaturado de Acrilato*

Etapa 1

15 86 partes de un poliol de poliéter con número de hidroxilo de 250 (trimetilol propano etoxilado 12 veces), 18,7 partes de ácido Acrílico, 1,5 partes del ácido p-toluensulfónico, 1,5 partes de ácido p-toluenosulfónico, 0,3 partes de p-metoxifenol y 0,02 partes de 2,5-di-tert-butilhidroquinona se disolvieron para formar una solución al 70% en ciclohexano, y se calentó a temperatura de reflujo mientras se agitaba y pasaba aire a través suyo. La mezcla se mantuvo a reflujo fuerte hasta que se obtuvo un número ácido menor a 5 mg de KOH/g de sólidos. Después de que la mezcla se había enfriado hasta 50°C, se aplicó vacío y se destiló el ciclohexano junto con el agua formada. El poliol
20 insaturado de acrilato de poliéter (número de OH de aproximadamente 70) formado se utilizó en la siguiente etapa para formar el Acrilato de Uretano.

Etapa 2

25 Se mezclaron 70 partes de poliol insaturado de acrilato de poliéter elaboradas utilizando la Etapa 1, 10,5 partes de hidroxil etilacrilato, 20 partes de diisocianato de isoforona junto con 0,01 partes de dibutiltín dilaurato y 0,01 partes de p-metoxi fenol (inhibidor de polimerización). Se agitó la mezcla de reacción a 80°C para monitoreo de los grupos NCO utilizando espectroscopía IR. Cuando los grupos isocianato están completamente consumidos, la resina insaturada de acrilato de uretano tenía una viscosidad de aproximadamente 7.000 mPas medida a 23°C y un contenido de C=C de
30 2,7 mol/kg.

Polímero A2

Insaturado de Acrilato

35 1 mol de poliol de poliéter con número de hidroxilo de 550 (trimetilol propano etoxilado 4 veces) reacciona con 2,6 moles de ácido Acrílico en presencia de 1,5 partes de ácido p-toluenosulfónico, 0,3 partes de p-metoxifenol y 0,02 partes de 2,5-di-tert-butilhidroquinona en una solución al 70% de ciclohexano, y se calentó a temperatura de reflujo mientras se agitaba y pasaba aire a través suyo. La mezcla se mantuvo a reflujo fuerte hasta que se obtuvo un número
40 ácido menor a 5 mg de KOH/g de sólidos. Después de que la mezcla se había enfriado hasta 50°C, se aplicó vacío y se destiló el ciclohexano junto con el agua formada. El poliol de acrilato de poliéter resultante tenía un número de hidroxilo de 50.

Polímero A3

45 *Insaturado de Acrilato*

Se mezclaron 90,4 partes de un poliol insaturado de acrilato de poliéter con número de hidroxilo de 50, 9,6 partes de isoforona diisocianato junto con 0,01 partes de dibutiltín dilaurato y 0,01 partes de p-metoxi fenol (inhibidor de polimerización). Se agitó la mezcla de reacción a 80°C para monitoreo de los grupos NCO utilizando espectroscopía IR. Cuando los grupos isocianato están completamente consumidos, la resina insaturada de acrilato de uretano tenía una viscosidad de aproximadamente 800 mPas medida a 23°C y un contenido de C=C de 5,3 mol/kg.

Polímero A4

55 *Insaturado de Acrilato*

Se mezclaron 62,1 partes de Desmodur N3600, 22,8 partes de hidroxil etilacrilato, 11 partes de hidroxil propilacrilato, 4,1 partes de 2-Etil-1,3-hexanodiol junto con 0,05 partes de dibutiltín dilaurato y 0,1 partes de p-metoxi fenol
60 (inhibidor de polimerización) y 25 partes de butil acetato. Se agitó la mezcla de reacción a 80°C para monitoreo de los grupos NCO utilizando espectroscopía IR. Cuando los grupos isocianato están completamente consumidos, la resina insaturada de acrilato de uretano tenía una viscosidad de aproximadamente 6800 cPs medida a 23°C.

Epoxi Acrilato B Insaturado

65 74 partes de Polímero A2 Insaturado de Acrilato, 7,1 partes de anhídrido maléico, 16,6 partes de Epon 828 con un peso de equivalentes de epoxi de 190, 2,5 partes de dietanol amina fueron mezcladas junto con 0,5% de cloruro de trietilbencilamonio (catalizador de ácido epóxico) y 0,01 partes de p-metoxi fenol (inhibidor de polimerización).

ES 2 297 584 T3

Se calentó la mezcla a 80°C mientras se agitaba y se pasaba aire a través de ella. Se mantuvo la mezcla en esa temperatura hasta que se obtuvo un número ácido <5 mg de KOH/g de sólidos. El 100% de los sólidos formados de resina insaturada de epoxi acrilato tiene una viscosidad de -8.000 mPa.s medida a 23°C y un contenido de C=C de 5 mol/kg.

Ejemplo 1

Se mezclaron bien 50 partes en peso de Polímero A1 Insaturado de Acrilato, 50 partes en peso de Epoxi Acrilato B Insaturado y 7,8 partes en peso de IRG819. Luego se añadieron lentamente 3,4 partes en peso de TiO₂, 41,1 partes en peso de CC, 59 partes en peso del pigmento para extender T399, 0,58 partes en peso de B318M a la mezcla de resina con agitación continuada. La formulación preparada libre de solvente se mantuvo durante la noche para desairearla. Se aplicó luego la formulación a un sustrato de acero laminado en frío con un espesor de película húmeda de 3 milésimas de pulgada (76,2 µm) utilizando un rodillo para restregar o una barra de tracción hacia debajo de los recubrimientos o utilizando una espátula para masilla.

Se curó el panel bajo una fuente de luz UV-A de baja intensidad (Cure-Tek UVA-400 disponible con H&S Autoshot) durante 2 minutos a una distancia de 10 pulgadas (25,4 cm) dando como resultado una superficie libre de costuras con un espesor de película seca de 1,6 a 2,0 milésimas de pulgada (40,6-50,8 µm). La formulación tenía una excelente adhesión al acero laminado en frío como se midió por medio de un análisis para marcar con líneas que se entrecruzan (ASTM D3359-95 y Ensayos de Adhesión de Cinta GM 9071 P de General Motors). El recubrimiento puede ser lijado con papel lija de grano # 320 y recubierta inmediatamente la base justo después del curado. Exhibió un excelente recubrimiento.

Ejemplo 2

Se mezclaron bien 50 partes en peso de Polímero A1 Insaturado de Acrilato, 50 partes en peso de Epoxi Acrilato B Insaturado y 7,8 partes en peso de IRG819. Luego se añadieron lentamente 3,4 partes en peso de TiO₂, 41,1 partes en peso de CC, 59 partes en peso del pigmento para extender T399, 0,58 partes en peso de B318M, 30 partes en peso del promotor de adhesión CD9052 a la mezcla de resina con agitación continuada. La formulación preparada libre de solvente (proporción de pigmento/aglomerante = 0,8) se mantuvo durante la noche para desairearla. Se aplicó luego la formulación a un sustrato de acero laminado en frío con un espesor de película húmeda de 3 milésimas de pulgada (76,2 µm) utilizando un rodillo para restregar o una barra de tracción hacia debajo de los recubrimientos o utilizando una espátula para masilla.

Se curó el panel bajo una fuente de luz UV-A de baja intensidad (una lámpara Panacol UV H-254 - lámpara de haluro metálico dopada con hierro y Libre de Ozono, de 250 vatios con longitud de onda espectral de 320-450 nm) durante 2 minutos a una distancia de 3 pulgadas (76,2 cm) dando como resultado una superficie libre de costuras con un espesor de película seca de 1,6 a 2,0 milésimas de pulgada (40,6-50,8 µm). Cuando se aplicó la misma formulación en forma similar a los paneles y se la expuso a una fuente de luz UV-A de baja intensidad (Cure-Tek UVA-400 disponible con H&S Autoshot) durante 2 minutos a una distancia de 10 pulgadas (25,4 cm) dio como resultado una superficie libre de costuras. La formulación tenía una excelente adhesión al acero laminado en frío como se midió por medio de un análisis para marcar con líneas que se entrecruzan (ASTM D3359-95 y Ensayos de Adhesión de Cinta GM 9071 P de General Motors). El recubrimiento puede ser lijado con papel lija de grano # 320 y recubierta inmediatamente la base justo después del curado. Exhibió un excelente recubrimiento.

Ejemplo 3

Se aplicó la misma formulación utilizada en el Ejemplo 2 en la misma forma a un sustrato de acero laminado en frío. Se expuso luego el recubrimiento húmedo a radiación a partir de una fuente LED a una distancia de ¼ de pulgada (0,64 cm) utilizando un dispositivo Con-Trol-Cure - UV LED Cure-All 415 o una disposición Con-Trol-Cure - UV LED Cure-All™ 100 (longitud de onda espectral de 390 nm). Resultó una superficie libre de costuras con buena resistencia al solvente. Los detalles se observan en la Tabla 1. El iniciador tenía excelente adhesión con el acero laminado en frío como se midió por medio del análisis para marcar con líneas que se entrecruzan (ASTM D3359-95 y Ensayos de Adhesión de Cinta GM 9071 P de General Motors). El recubrimiento puede ser lijado con papel lija de grano # 320 y recubierta inmediatamente la base justo después del curado. Exhibió un excelente recubrimiento.

TABLA 1

Iniciador pigmentado curable por radiación LED

Resultados del Análisis	Formulación a partir del Ejemplo 1	Estregamientos Dobles de MEK
Fuente de Radiación	Tiempo Distancia	
415 C-T-C	1 segundo \ ¼ de pulgada	>100
Arreglo C-T-C 390	2 minutos \ 6 pulgadas	1
"	2 minutos \ 5 pulgadas	17
"	2 minutos \ 4 pulgadas	>100
1 pulgada \approx 2,54 cm		

Ejemplo 4

Se diluyó la misma formulación utilizada en el Ejemplo 2 utilizando 60 partes de acetato de butilo como solvente. Se aplicó luego la formulación a un sustrato de acero laminado en frío por medio de rocío con una pistola de aire tipo sifón (presión de aire 38-40 psi \approx 0,26-0,28 N/mm²) para un espesor de película húmeda de 4 milésimas de pulgada (101,6 μ m). Los paneles rociados fueron secados al aire a temperatura ambiente durante 4 minutos y luego curados bajo una fuente de luz UV-A de baja intensidad (una lámpara Panacol UV H-254 - lámpara de haluro metálico dopada con hierro y Libre de Ozono, de 250 vatios con longitud de onda espectral de 320-450 nm) durante 2 minutos a una distancia de 3 pulgadas (76,2 cm) dando como resultado una superficie libre de costuras con un espesor de película seca de 1,2 a 1,5 milésimas de pulgada (30,5-38,1 μ m). Cuando se expusieron los paneles rociados curados también bajo una fuente de luz UV-A de baja intensidad (Cure-Tek UVA-400 disponible con H&S Autoshot) durante 2 minutos a una distancia de 10 pulgadas (25,4 cm) dio como resultado una película seca con espesor de 1,2 a 1,5 milésimas de pulgada (30,5 a 38,1 μ m). Las formulaciones tenían una excelente adhesión al acero laminado en frío como se midió por medio de un análisis para marcar con líneas que se entrecruzan (ASTM D3359-95 y Ensayos de Adhesión de Cinta GM 9071 P de General Motors). El recubrimiento puede ser lijado con papel lija de grano # 320 y recubierta inmediatamente la base justo después del curado. Exhibió un excelente recubrimiento.

Los paneles rociados fueron prehornados en un horno convencional de aire caliente a 50°C durante 8 minutos y fueron expuestos luego a radiación a partir de una fuente LED a una distancia de ¼ de pulgada utilizando un dispositivo Con-Trol-Cure - UV LED Cure-All 415. Resultó una superficie libre de costuras con buena resistencia al solvente en menos de 1 minuto. El iniciador tenía excelente adhesión con el acero laminado en frío como se midió por medio del análisis para marcar con líneas que se entrecruzan (ASTM D3359-95 y Ensayos de Adhesión de Cinta GM 9071 P de General Motors). El recubrimiento puede ser lijado con papel lija de grano # 320 y recubierta inmediatamente la base justo después del curado. Exhibió un excelente recubrimiento.

Ejemplo 5

Se mezclaron 50 partes en peso de Polímero A1 Insaturado de Acrilato y 50 partes en peso de Epoxi Acrilato B Insaturado y se añadieron lentamente 5 partes en peso de T-TiO₂, 25 partes en peso de pigmento para extender T399, 132 partes en peso de Barytes#1, 1,0 partes en peso B318M, 10 partes en peso del promotor de adhesión CD9052 a la mezcla de resina con agitación continuada. Se disolvieron 4,4 partes en peso de IRG819 en 58,45 partes en peso de butilacetato en forma separada y fueron añadidos a la mezcla de la dispersión y se agitó bien. Esta formulación preparada con base en el solvente (proporción de pigmento/aglomerante = 1,5) se mantuvo durante la noche para desairearla. Se aplicó luego la formulación a un sustrato de acero laminado en frío por medio de rocío con una pistola de aire tipo sifón Binks Modelo#2001 (presión de aire 38-40 psi \approx 0,26-0,28 N/mm²) para un espesor de película húmeda de 3 milésimas de pulgada (76,2 μ m).

Se curó la formulación bajo una fuente de luz UV-A de baja intensidad (una lámpara Panacol UV H-254 - lámpara de haluro metálico dopada con hierro y Libre de Ozono, de 250 vatios con longitud de onda espectral de 320-450 nm) durante 2 minutos a una distancia de 3 pulgadas (76,2 cm) para un espesor de película seca de 1,0 a 1,2 milésimas de pulgada (25,4 a 30,5 μ m) dando como resultado una superficie libre de costuras. Tenía una excelente adhesión al acero laminado en frío como se midió por medio de un análisis para marcar con líneas que se entrecruzan (ASTM D3359-95 y Ensayos de Adhesión de Cinta GM 9071 P de General Motors). El recubrimiento puede ser lijado con papel lija de grano # 320 y recubierta inmediatamente la base justo después del curado. Exhibió un excelente recubrimiento.

ES 2 297 584 T3

Ejemplo 6

Se mezclaron 50 partes en peso de Polímero A1 Insaturado de Acrilato y 50 partes en peso de Epoxi Acrilato B Insaturado. Se añadieron lentamente 6 partes en peso de IRG819 a la mezcla de resina con agitación continuada. Se mantuvo la formulación preparada durante la noche para desairearla. Se aplicó luego esta formulación clara a un sustrato de madera por rocío con una pistola de aire tipo sifón Binks Modelo#2001 (presión de aire 38-40 psi \equiv 0,26-0,28 N/mm²) para un espesor de película húmeda de 2 milésimas de pulgada (51 μ m).

El curado del recubrimiento bajo una lámpara Panacol UVA 400 de baja intensidad a una distancia de 10 pulgadas durante 8 minutos dio como resultado un recubrimiento con alta dureza mediante péndulo (espesor de película seca de 0,9 hasta 1,2 milésimas de pulgada \equiv 22,9 hasta 30,5 μ m). Tenía excelente adhesión al sustrato de madera como se midió por medio de un análisis para marcar con líneas que se entrecruzan (ASTM D3359-95 y Ensayos de Adhesión de Cinta GM 9071 P de General Motors). El recubrimiento puede ser lijado con papel lija de grano # 320 y recubierta inmediatamente la superficie justo después del curado. Tenía buena resistencia al solvente y excelente resistencia de bloque.

El análisis de resistencia de bloque se llevó a cabo de la siguiente forma: el análisis se realizó 1 hora después del curado del recubrimiento. Se colocó una estopilla cuadrada de 1" x 1" sobre la superficie del recubrimiento. Se aplicó entonces una fuerza de 2 Lbs./pulgada cuadrada ($1,38 \times 10^{-2}$ N/mm²) a la estopilla colocando peso sobre ella. Después de 24 horas se removió el peso de la estopilla y se observó luego el recubrimiento por la presencia de defectos/cambios.

Ejemplo 7

Se mezclaron 50 partes en peso de Polímero A1 Insaturado de Acrilato y 50 partes en peso de Epoxi Acrilato B Insaturado. Se añadieron lentamente 30 partes en peso del promotor de adhesión CD9052 y 7,8 partes en peso de IRG819 a la mezcla de resina con agitación continuada. Esta formulación preparada se mantuvo durante la noche para desairearla. Se aplicó luego esta formulación aclarada un sustrato de madera por medio de rocío con una pistola de aire tipo sifón Binks Modelo#2001 (presión de aire 38-40 psi \equiv 0,26-0,28 N/mm²) para un espesor de película húmeda de 2 milésimas de pulgada (51 μ m).

El curado del recubrimiento bajo una lámpara Panacol UV H-254 de baja intensidad a una distancia de 10 pulgadas (25,4 cm) durante 8 minutos dio como resultado un recubrimiento con alta dureza mediante péndulo (espesor de película seca de 0,9 hasta 1,2 milésimas de pulgada \equiv 22,9 hasta 30,5 μ m). Tenía excelente adhesión al sustrato de madera como se midió por medio de un análisis para marcar con líneas que se entrecruzan (ASTM D3359-95 y Ensayos de Adhesión de Cinta GM 9071 P de General Motors). El recubrimiento puede ser lijado con papel lija de grano # 320 y recubierta inmediatamente la superficie justo después del curado. Tenía buena resistencia al solvente y excelente resistencia de bloque.

Ejemplo 8

Se aplicó la misma formulación utilizada en el Ejemplo 7 en la misma forma descrita en el Ejemplo 7 a un sustrato de acero laminado en frío seguido por exposición a radiación a partir de una fuente LED a una distancia de ¼ de pulgada (0,64 cm) utilizando un dispositivo Con-Trol-Cure - UV LED Cure-All 415. Los detalles del tiempo de exposición se observan en la Tabla 2. En cada caso resultó una superficie libre de costuras con buena resistencia al solvente. El recubrimiento puede ser lijado con papel lija de grano # 320 y recubierta inmediatamente la base justo después del curado.

TABLA 2

Sellador claro curable por radiación LED

Resultados del Análisis	Formulación a partir del Ejemplo 1	Estregamientos Dobles de MEK
Fuente de Radiación	Tiempo Distancia	
415 C-T-C	1 segundo \ ¼ de pulgada	37
"	3 segundos \ ¼ de pulgada	80
"	4 segundos \ ¼ de pulgada	100
"	5 segundos \ ¼ de pulgada	100
1 pulgada \equiv 2,54 cm		

Ejemplo 9

Se mezclaron bien 50 partes en peso de Polímero A2 Insaturado de Acrilato, 50 partes en peso de Epoxi Acrilato B Insaturado y 7,8 partes en peso de IRG819. Luego se añadieron lentamente 3,4 partes en peso de TiO_2 , 41,1 partes en peso de CC, 59 partes en peso del pigmento para extender T399, 0,58 partes en peso de B318M a la mezcla de resina con agitación continuada. La formulación preparada libre de solvente se mantuvo durante la noche para desairearla. Se aplicó luego la formulación a un sustrato de acero laminado en frío con un espesor de película húmeda de 6 milésimas de pulgada ($152,4 \mu\text{m}$) utilizando un rodillo para restregar o una barra de tracción hacia debajo de los recubrimientos o utilizando una espátula para masilla.

Se curó la formulación bajo una fuente de luz UV-A de baja intensidad (una lámpara H&S Autoshot UVA 400 (con longitud de onda espectral de 320-450 nm) durante 2 minutos a una distancia de 3 pulgadas (76,2 cm) para un espesor de película seca de 1,6 a 2,0 milésimas de pulgada ($40,6$ a $50,8 \mu\text{m}$) dando como resultado una superficie libre de costuras. Tenía una excelente adhesión al acero laminado en frío como se midió por medio de un análisis para marcar con líneas que se entrecruzan (ASTM D3359-95 y Ensayos de Adhesión de Cinta GM 9071 P de General Motors). El recubrimiento puede ser lijado con papel lija de grano # 320 y recubierta inmediatamente la base justo después del curado. Exhibió un excelente recubrimiento.

Ejemplo 10

Se mezclaron bien 50 partes en peso de Polímero A3 Insaturado de Acrilato, 50 partes en peso de Epoxi Acrilato B Insaturado y 7,8 partes en peso de IRG819. Luego se añadieron lentamente 3,4 partes en peso de TiO_2 , 41,1 partes en peso de CC, 59 partes en peso del pigmento para extender T399, 0,58 partes en peso de B318M a la mezcla de resina con agitación continuada. La formulación preparada libre de solvente se mantuvo durante la noche para desairearla. Se aplicó luego la formulación a un sustrato de acero laminado en frío con un espesor de película húmeda de 3 milésimas de pulgada ($76,2 \mu\text{m}$) utilizando un rodillo para restregar o una barra de tracción hacia debajo de los recubrimientos o utilizando una espátula para masilla.

Se curó la formulación bajo una fuente de luz UV-A de baja intensidad (una lámpara H&S Autoshot UVA 400 (con longitud de onda espectral de 320-450 nm) durante 2 minutos a una distancia de 3 pulgadas (76,2 cm) para un espesor de película seca de 1,6 a 2,0 milésimas de pulgada ($40,6$ a $50,8 \mu\text{m}$) dando como resultado una superficie libre de costuras. Tenía una excelente adhesión al acero laminado en frío como se midió por medio de un análisis para marcar con líneas que se entrecruzan (ASTM D3359-95 y Ensayos de Adhesión de Cinta GM 9071 P de General Motors). El recubrimiento puede ser lijado con papel lija de grano # 320 y recubierta inmediatamente la base justo después del curado. Exhibió un excelente recubrimiento.

Ejemplo 11

Se mezclaron bien 50 partes en peso de Polímero A4 Insaturado de Acrilato, 50 partes en peso de Epoxi Acrilato B Insaturado y 7,8 partes en peso de IRG819. Luego se añadieron lentamente 3,4 partes en peso de TiO_2 , 41,1 partes en peso de CC, 59 partes en peso del pigmento para extender T399, 0,58 partes en peso de B318M a la mezcla de resina con agitación continuada. La formulación preparada libre de solvente se mantuvo durante la noche para desairearla. Se aplicó luego la formulación a un sustrato de acero laminado en frío con un espesor de película húmeda de 3 milésimas de pulgada ($76,2 \mu\text{m}$) utilizando un rodillo para restregar o una barra de tracción hacia debajo de los recubrimientos o utilizando una espátula para masilla.

Se curó la formulación bajo una fuente de luz UV-A de baja intensidad (una lámpara H&S Autoshot UVA 400 (con longitud de onda espectral de 320-450 nm) durante 2 minutos a una distancia de 3 pulgadas (76,2 cm) para un espesor de película seca de 1,6 a 2,0 milésimas de pulgada ($40,6$ a $50,8 \mu\text{m}$) dando como resultado una superficie libre de costuras. Tenía una excelente adhesión al acero laminado en frío como se midió por medio de un análisis para marcar con líneas que se entrecruzan (ASTM D3359-95 y Ensayos de Adhesión de Cinta GM 9071 P de General Motors). El recubrimiento puede ser lijado con papel lija de grano # 320 y recubierta inmediatamente la base justo después del curado. Exhibió un excelente recubrimiento.

Referencias citadas en la descripción

Este listado de referencias citado por el solicitante es únicamente para conveniencia del lector. No forma parte del documento europeo de la patente. Aunque se ha tenido gran cuidado en la recopilación, no se pueden excluir los errores o las omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad en este sentido.

ES 2 297 584 T3

Documentos de patente citados en la descripción

- US 5684081 A [0002]
- US 20030059555 A [0002]
- US 6538044 B [0002]
- US 6559225 B [0003]
- US 6579932 B [0003]
- US 5362773 A [0004]
- US 6011078 A [0004]
- US 6479577 B [0004]
- US 6521702 B [0004]
- US 6541536 B [0004]
- WO 0174499 A [0005]
- US 20030045598 A [0005]
- US 2003045596 A [0005]
- US 4937173 A [0005]
- US 5013631 A [0005]
- US 5213875 A [0005]
- US 6509389 B [0005]
- US 4380604 A [0006] [0010] [0013]
- US 6232360 B [0006]
- US 6753394 B [0006] [0010] [0013]
- US 6790485 B [0006]
- US 5726255 A [0006] [0010] [0020] [0028]
- US 5756829 A [0006]
- US 6359082 B [0006] [0020]
- US RE37448 E [0006] [0020]
- US RE37448 A [0010]
- US 3124605 A [0014]
- US 3183112 A [0014]
- US 3919218 A [0014]
- US 4324879 A [0014]
- EP 798299 A [0014]
- DE 2429527 [0028]
- DE 2534012 A [0028]
- US 4253198 A [0028]
- US 4081492 A [0028]
- US 37448 A [0028]

Literatura citada en la descripción que no es de patente

- *Methodender organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag, 1961, vol. XIV/1, 433-452756 [0032].

REIVINDICACIONES

1. Una composición no acuosa, que contiene un monómero no etilénicamente insaturado, y que contienen:

A) desde 1 hasta 99% en peso, preferiblemente aproximadamente desde 10 hasta aproximadamente 90% en peso, y más preferiblemente aproximadamente desde 25 hasta aproximadamente 75% en peso, de un polímero insaturado de (met)acrilato u oligómero seleccionado del grupo que consiste de:

a) un polímero insaturado de (met)acrilato de uretano u oligómero, que tiene un contenido de grupos isocianato del 1% en peso o menor y se preparara por medio de la reacción de:

ai) uno o más poliisocianatos orgánicos, y

aii) un (met)acrilato insaturado seleccionado del grupo que consiste de:

1) 0 a 100% en peso de un polioli insaturado de (met)acrilato de poliéter que tiene un número de OH de 30 a 500 (preferiblemente aproximadamente desde 100 hasta aproximadamente 400 y lo más preferible aproximadamente desde 200 hasta aproximadamente 300), y preparado por medio de la reacción de un di o polioli de poliéter con ácido acrílico y/o metacrílico, y

2) 0 a 100% en peso de un mono, di, tri o poli-hidroxil -alquilo de C_1 - C_{10} o (met)acrilato de arilo de C_6 - C_{10} , en donde los porcentajes en peso de los componentes aii)1) y aii)2) se basan en el peso total de los componentes aii)1) y aii)2) y un 100% total, en una proporción de equivalente de isocianato a hidroxilo de 0,95:1 hasta 1:0,95,

b) un polioli insaturado de (met)acrilato de poliéter que tiene un número de OH desde 30 hasta 100, y preparado por medio de la reacción de un di o polioli de poliéter con ácido acrílico y/o metacrílico, y

c) mezclas de los mismos,

B) 1 a 99% en peso, preferiblemente aproximadamente desde 10 hasta aproximadamente 90% en peso y lo más preferible aproximadamente desde 25 hasta aproximadamente 75% en peso, de un epoxi (met)acrilato insaturado que está sustancialmente libre de grupos epóxido y se prepara por medio de la reacción de:

bi) uno o más compuestos orgánicos que contienen al menos un grupo epóxido y que tienen un peso molecular promedio desde 130 hasta 1000,

bii) 1,3 a 3,0 equivalentes de carboxilo de ácido o anhídrido dicarboxílico orgánico que tiene un peso molecular promedio desde 98 hasta 166,

biii) 1 equivalente de hidroxilo de un grupo hidroxilo que contiene un grupo de reacción, preparado en una proporción de equivalentes de carboxilo a hidroxilo de 0,6:1 hasta 0,95:1 de

1) ácido (met)acrílico y

2) alcoholes tri o tetrahidroxilo éter que tiene un peso molecular promedio desde 180 hasta 1000 y que contiene al menos dos unidades de óxido de etileno y/o de propileno como parte de una estructura éter, siendo la proporción de equivalentes de reactivo de los componentes bii) hasta biii) con respecto a los equivalentes de epóxido del componentes bi) al menos aproximadamente de 1:1,

C) 0,1 hasta 10% en peso, preferiblemente aproximadamente desde 0,5 hasta aproximadamente 6% en peso, y lo más preferible aproximadamente desde 1 hasta aproximadamente 4% en peso, de 1 o más fotoiniciadores, en donde el % en peso del componente C) se basa en el peso combinado de los componentes A)B) y en donde los porcentajes de los componentes A) y B) es de un 100% total, y

D) 0 a 90% en peso del solvente o una mezcla de solventes, en donde el % en peso del componente D) se basa en la cantidad total combinada de componentes A) y B).

2. La composición de la Reivindicación 1 que contiene aproximadamente desde 10 hasta aproximadamente 90% en peso del componente A), aproximadamente desde 10 hasta aproximadamente 90% en peso del componente B), y aproximadamente desde 0,5 hasta aproximadamente 6% en peso del componente C).

3. La composición de la Reivindicación 1 que contiene aproximadamente desde 25 hasta aproximadamente 75% en peso del componente A), aproximadamente desde 25 hasta aproximadamente 75% en peso del componente B), y aproximadamente desde 1 hasta aproximadamente 4% en peso del componente C).

ES 2 297 584 T3

4. La composición de la Reivindicación 1, en donde el componente aii)1) tiene un número de OH aproximadamente desde 100 hasta aproximadamente 400.

5 5. La composición de la Reivindicación 4, en donde el componente aii)1) tiene un número de OH aproximadamente desde 200 hasta aproximadamente 300.

6. La composición de la Reivindicación 1, en donde los equivalentes de isocianato con respecto a los de hidroxilo es aproximadamente de 1:1.

10 7. La composición de la Reivindicación 1, en donde el número de OH del componente A)b) es aproximadamente desde 30 hasta aproximadamente 70.

8. La composición de la Reivindicación 7, en donde el número de OH del componente A)b) es aproximadamente desde 35 hasta aproximadamente 65.

15 9. La composición de la Reivindicación 1, en donde reaccionan aproximadamente desde 1,8 hasta aproximadamente 2,2 carboxi equivalentes de ácido o de anhídrido dicarboxílico orgánico (componente bii)).

20 10. La composición de la Reivindicación 9, en donde reaccionan aproximadamente desde 1,9 hasta aproximadamente 2,1 carboxi equivalentes de ácido o de anhídrido dicarboxílico orgánico (componente bii)).

11. La composición de la Reivindicación 1, en donde el componente bi) contiene un promedio de 1,5 a 6 grupos epóxido por molécula.

25 12. La composición de la Reivindicación 11, en donde el componente bi) contiene un promedio de 1,5 a 2 grupos epóxido por molécula.

30 13. La composición de la Reivindicación 1, en donde la proporción de equivalentes de carboxilo a hidroxilo (componente biii)) es de 0,65:1 a 0,9:1.

14. En un método de preparación de un sustrato recubierto aplicando primero una composición de recubrimiento a dicho sustrato y luego sometiendo al sustrato recubierto resultante a radiación, la mejora en donde dicha composición es la composición de la Reivindicación 1 y en donde la radiación tiene una longitud de onda de 300 nm o más.

35 15. Un sustrato recubierto preparado por medio del método de la Reivindicación 14.

40

45

50

55

60

65