



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 274 287**

51 Int. Cl.:
C09D 175/04 (2006.01)
C08G 18/62 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03778320 .6**
86 Fecha de presentación : **19.11.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1583808**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **12.10.2005**

54 Título: **Sistema multicomponente y utilización del mismo para la producción de una mezcla de endurecimiento triple térmico y por radiación actínica.**

30 Prioridad: **13.01.2003 DE 103 00 798**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2007

73 Titular/es: **BASF Coatings AG.**
Glasuritstrasse 1
48165 Münster, DE
Thomas Farwick

72 Inventor/es: **Baumgart, Hubert;**
Cook, Vince;
Farwick, Thomas;
Hasse, Sandra;
Mayenfels, Peter y
Schulze-Finkenbrink, Guido

74 Agente: **Gil Vega, Víctor**

ES 2 274 287 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).

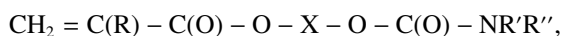
DESCRIPCIÓN

Sistema multicomponente y utilización del mismo para la producción de una mezcla de endurecimiento triple térmico y por radiación actínica.

5 La invención se refiere a un nuevo sistema multicomponente que incluye como mínimo un componente (I) y como mínimo un componente (II). La presente invención también se refiere a la utilización del nuevo sistema multicomponente para la producción de una nueva mezcla *triple-cure* (endurecimiento triple) endurecible térmicamente y con radiación actínica. Además, la presente invención se refiere a la utilización de la nueva mezcla *triple-cure* para la producción de piezas moldeadas y láminas y como material de revestimiento, adhesivo y masilla de obturación para la producción de revestimientos, capas de adhesivo y sellados.

15 La solicitud de patente europea EP 0 915 113 A1 da a conocer mezclas endurecibles térmicamente que contienen como ligantes al menos una resina que contiene grupos hidroxilo y al menos una resina que contiene grupos carbamato y, como reticulantes, al menos una resina aminoplástica y al menos un poliisocianato. Sin embargo, de los ejemplos sólo se desprenden mezclas que contienen poliisocianatos bloqueados y, en consecuencia, que no han sido producidas a partir de sistemas multicomponente. La proporción de resina aminoplástica se limita de tal modo que ésta sólo reacciona con los grupos carbamato y no con los grupos hidroxilo, por lo que los grupos hidroxilo quedan libres para reaccionar con los poliisocianatos. De este modo tienen lugar dos mecanismos de reticulación, los cuales se pueden desarrollar sucesiva y/o simultáneamente, lo que permite resolver problemas de deslizamiento de la mezcla aplicada durante el comienzo de la reticulación térmica. Sin embargo, la mezcla endurecible térmicamente conocida no se puede endurecer con radiación actínica.

25 La patente europea EP 0 675 141 B1 da a conocer mezclas endurecibles térmicamente y con radiación actínica que también contienen como ligantes al menos una resina que presenta grupos hidroxilo y al menos una resina con grupos carbamato. Como reticulantes se pueden utilizar resinas aminoplásticas, poliisocianatos, incluyendo poliisocianatos bloqueados, resinas fenólicas, epóxidos cicloalifáticos, glicidilepóxidos, carbodiimida, policarbodiimidias y mezclas de estos reticulantes. De los ejemplos sólo se desprende la utilización de resinas aminoplásticas. Las mezclas que contienen epóxidos cicloalifáticos se pueden reticular mediante radiación UV en presencia de fotoiniciadores basados en sales -onio. El endurecimiento por radiación se desarrolla mediante un mecanismo catiónico. Además, las mezclas también pueden contener (met)acrilatos de N-carbamato de fórmula general



35 donde R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R' representa un átomo de hidrógeno, R'' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono y X es un grupo hidrocarburo lineal, ramificado, cíclico, sustituido y no sustituido, de 1 a 20 átomos de carbono. Estos compuestos, que sólo contienen un grupo activable con radiación actínica, también se pueden utilizar en mezclas reticulables por haz electrónico o radiación UV según un mecanismo radical. Sin embargo no se dan más detalles al respecto, y de los ejemplos sólo se derivan mezclas endurecibles térmicamente.

45 Las mezclas endurecibles térmicamente y también térmicamente y con radiación actínica conocidas se pueden utilizar como materiales de revestimiento para la producción de revestimientos relativamente resistentes a las sustancias químicas, a la intemperie y a la corrosión. Sin embargo, las crecientes exigencias del mercado implican mejorar este perfil de propiedades. También se ha de mejorar la nivelación, la resistencia al rayado, la humectación y la adherencia, la resistencia al agua de condensación y la dureza de los revestimientos.

50 Por consiguiente, la invención tiene por objetivo poner a disposición un nuevo sistema multicomponente que sea sumamente adecuado para la producción de una nueva mezcla endurecible térmicamente y con radiación actínica. La nueva mezcla endurecible térmicamente y con radiación actínica ha de ser particularmente adecuada para la producción de nuevas piezas moldeadas y láminas, y también como nuevo material de revestimiento, nuevo adhesivo y nueva masilla de obturación para la producción de revestimientos, capas de adhesivo y sellados. En particular, los nuevos revestimientos han de presentar una mejor resistencia a las sustancias químicas, a la intemperie, a la corrosión, al rayado, alta dureza, humectación, adherencia y resistencia al agua de condensación y también una mejor nivelación.

Por consiguiente se ha descubierto el nuevo sistema multicomponente, el cual al menos incluye

(I) como mínimo un componente que contiene

60 (A) como mínimo un oligómero y/o polímero conteniendo un promedio estadístico de al menos dos grupos alofanato, carbamato o al menos un grupo carbamato y al menos un grupo alofanato,

(B) como mínimo un oligómero y/o polímero conteniendo un promedio estadístico de al menos dos grupos 65 funcionales reactivos frente a isocianato,

(C) como mínimo una resina aminoplástica parcial o totalmente alquilada y

(D) como mínimo un compuesto conteniendo un promedio estadístico de al menos dos grupos activables con radiación actínica;

y

(II) un componente que contiene

(E) como mínimo un poliisocianato,

con la condición de que

- la proporción equivalente de grupos isocianato del componente (II) con respecto a los grupos funcionales reactivos frente a isocianato del componente (I) sea de 0,2:1 a 1:0,2, y

- la proporción equivalente de grupos alofanato y/o carbamato del oligómero y/o polímero (A) con respecto a los grupos N-metilol éter o a los grupos N-metilol y N-metilol éter de la resina aminoplástica (C) sea de 0,2:1 a 1:0,2.

En lo sucesivo, el nuevo sistema multicomponente se denominará “sistema multicomponente según la invención”.

También se ha descubierto la utilización del sistema multicomponente según la invención para la producción de la nueva mezcla endurecible térmicamente y con radiación actínica, que en lo sucesivo se denominará “mezcla *triple-cure*”.

De la descripción se desprenden otros objetos de la invención.

En vista del estado actual de la técnica resultó sorprendente y no previsible por los especialistas que el objetivo que sirve de base a la presente invención se pudiera resolver con ayuda del sistema multicomponente según la invención y de la mezcla *triple-cure*.

Particularmente sorprendente fue que la composición material del sistema multicomponente según la invención se pudiera variar dentro de márgenes extraordinariamente amplios, de modo que se obtuvieran mezclas *triple-cure* selectivamente adaptables al uso previsto correspondiente y, por consiguiente, con propiedades técnicas de aplicación especialmente ventajosas.

Sorprendentemente, las mezclas *triple-cure* presentan un tiempo de procesamiento o período de aplicación ventajosamente largo, pero después de la aplicación se endurecen rápidamente.

También ha sorprendido que las mezclas *triple-cure* sean sumamente adecuadas para la producción de nuevas piezas moldeadas y láminas, y sumamente adecuadas como materiales de revestimiento, adhesivos y masillas de obturación para la producción de revestimientos, capas de adhesivo y sellados.

En particular, las mezclas *triple-cure* proporcionan revestimientos que superan a los revestimientos del estado actual de la técnica en lo que respecta a su resistencia a las sustancias químicas, a la intemperie, a la corrosión, al rayado, la dureza, humectación y adherencia, y también la nivelación.

En el marco de la presente invención, por radiación actínica se ha de entender una radiación electromagnética como luz infrarroja cercana (IRC), luz visible, radiación UV, radiación X y radiación gamma, en particular radiación UV; y radiación corpuscular como haz electrónico, radiación alfa, radiación beta o radiación neutrónica, en particular haz electrónico.

Además, en el marco de la presente invención, por “oligómeros” se entienden resinas que contienen como mínimo de 2 a 15 unidades monoméricas recurrentes en su molécula. En el marco de la presente invención, por “polímeros” se entienden resinas que contienen como mínimo 10 unidades monoméricas recurrentes en su molécula. Para más detalles con respecto a estos términos, véase Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, “Oligomere”, página 425.

El sistema multicomponente según la invención incluye como mínimo y principalmente un componente (I) y como mínimo y principalmente un componente (II). Por consiguiente, en la forma de realización preferente del sistema multicomponente según la invención, éste consiste en un sistema de dos componentes.

Los componentes (I) y (II) se guardan por separado hasta la utilización del sistema multicomponente según la invención, en particular hasta la producción de las mezclas *triple-cure*, para evitar una reticulación prematura.

El componente (I) incluye como mínimo y principalmente un oligómero y/o polímero (A) que contiene un promedio estadístico de al menos dos, preferentemente al menos tres y en particular al menos cuatro grupos alofanato o carbamato, o como mínimo un grupo carbamato y como mínimo un grupo alofanato, preferentemente como mínimo dos grupos carbamato y como mínimo dos grupos alofanato.

ES 2 274 287 T3

Además, el oligómero y el polímero (A) también pueden contener grupos funcionales reactivos frente a isocianato. Grupos funcionales reactivos frente a isocianato adecuados son, por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos tiol y grupos amino primarios y secundarios, en particular grupos hidroxilo. Preferentemente, éstos se utilizan en una cantidad de hasta un 30% en equivalentes, en particular de hasta un 10% en equivalentes, con respecto a los grupos alofanato y/o carbamato y los grupos funcionales reactivos frente a isocianato presentes en el oligómero y/o polímero (A).

Los oligómeros o polímeros (A) pueden proceder de las más diversas clases de oligómeros o polímeros. Clases de oligómeros y polímeros adecuadas son, por ejemplo, resinas de poliadición estructuradas estadísticamente, de forma alterna y/o a modo de bloque, lineales y/o ramificadas y/o formadas a modo de peine, resinas de policondensación y (co)polímeros de monómeros etilénicamente insaturados. Para más detalles con respecto a estos conceptos, véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, página 457, "Polyaddition" y "Polyadditionsharze (Polyaddukte)", y páginas 463 y 464 "Polykondensate", "Polykondensation" y "Polykondensationsharze".

Como ejemplos de resinas de poliadición y/o resinas de policondensación (A) adecuadas se mencionan: poliésteres, alquidas, poliuretanos, polilactonas, policarbonatos, poliéteres, aductos de resina epóxido-amina, poliureas, poliamidas o poliimidadas.

Como ejemplos de (co)polímeros (A) adecuados se mencionan: (co)polímeros de (met)acrilato y polivinil ésteres, en particular (co)polímeros de (met)acrilato.

La solicitud de patente alemana DE 198 39 453 A1, desde la página 2, renglón 65, hasta la página 6, renglón 34, y página 7, renglones 25 a 53, da a conocer oligómeros y polímeros (A) que contienen grupos alofanato que proceden de las clases de polímeros anteriormente mencionadas.

Algunos oligómeros y polímeros (A) que contienen grupos carbamato procedentes de las clases de polímeros anteriormente mencionadas, y sus procedimientos de producción se dan a conocer en las solicitudes de patente

- EP 0 594 068 A1, desde la página 2, renglón 45, hasta la página 4, renglón 27; página 5, renglones 36 a 57; y página 7, renglones 1 a 22;

- EP 0 594 142 A1, desde la página 3, renglón 1, hasta la página 4, renglón 37; desde la página 5, renglón 49, hasta la página 6, renglón 12; y página 7, renglones 5 a 26;

- EP 0 675 141 B1, desde la página 2, renglón 44, hasta la página 5, renglón 15; desde la página 8, renglón 5, hasta la página 19, renglón 41; y

- WO 94/10211, desde la página 4, renglón 18, hasta la página 8, renglón 8; desde la página 12, renglón 30, hasta la página 14, renglón 36; desde la página 15, renglón 35, hasta la página 17, renglón 32; y desde la página 18, renglón 16, hasta la página 19, renglón 30;

o se describen en la solicitud de patente alemana

- DE 199 46 048 A1.

El componente (I) contiene además al menos y principalmente un oligómero y/o polímero (B) que presenta un promedio estadístico de como mínimo dos, preferentemente de como mínimo tres y en particular de como mínimo cuatro de los grupos funcionales reactivos frente a isocianato anteriormente descritos, en particular grupos hidroxilo.

El oligómero y el polímero (B) pueden proceder de las clases de polímeros anteriormente descritas. Preferentemente, el oligómero y el polímero (B) consisten en (co)polímeros de (met)acrilato, en particular copolímeros de (met)acrilato.

Como ejemplos de monómeros olefínicamente insaturados (b) adecuados para la producción de los copolímeros de (met)acrilato (B) se mencionan:

(b1) monómeros que portan como mínimo un grupo hidroxilo o amino por molécula, como

- Hidroxialquil ésteres de ácido acrílico, metacrílico o de otro ácido carboxílico alfa,beta-olefínicamente insaturado, que se derivan de un alquilenglicol esterificado con el ácido, o que se pueden obtener mediante reacción de un ácido carboxílico alfa,beta-olefínicamente insaturado con un óxido de alquileo tal como óxido de etileno u óxido de propileno; en particular hidroxialquil ésteres de los ácido acrílico, metacrílico, etacrílico, crotónico, maleico, fumárico o itacónico en los que el grupo hidroxialquilo contiene hasta 20 átomos de carbono, por ejemplo acrilato, metacrilato, etacrilato, crotonato, maleato, fumarato o itaconato de 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 3-hidroxibutilo, 4-hidroxibutilo; o hidroxicicloalquil ésteres como monoacrilato, monometacrilato, monoetacrilato, monocrotonato, monomaleato, monofumarato o monoitaconato de 1,4-bis(hidroxi)metil)ciclohexano, octahidro-4,7-metano-1H-indendimetanol o metilpro-

ES 2 274 287 T3

panodiol; productos de reacción de ésteres cíclicos, por ejemplo épsilon-caprolactona, y estos hidroxialquil o hidroxicicloalquil ésteres;

- alcoholes olefinicamente insaturados como alcohol alílico;
- polioles como monoalil o dialil trimetilolpropano éteres, o monoalil, dialil o trialil pentaeritrita éteres;
- productos de reacción de ácido acrílico y/o metacrílico con el glicidil éster de un ácido monocarboxílico ramificado en posición alfa de 5 a 18 átomos de C por molécula, principalmente un ácido Versatic[®], o, en lugar del producto de reacción, una cantidad equivalente de ácido acrílico y/o metacrílico que, durante o después de la reacción de polimerización, se somete a reacción con el glicidil éster de un ácido monocarboxílico ramificado en posición alfa de 5 a 18 átomos de C por molécula, principalmente un ácido Versatic[®];
- acrilato de aminoetilo, metacrilato de aminoetilo, alilamina o acrilato de N-metilminoetilo; y/o
- monómeros vinílicos con contenido en acriloxisilano que se pueden preparar mediante reacción de silanos hidroxilo funcionales con epiclorhidrina y reacción subsiguiente del producto de reacción con ácido (met)acrílico y/o con hidroxialquil o hidroxicicloalquil ésteres de ácido (met)acrílico y/u otros monómeros con contenido en grupos hidroxilo (a1).

(b2) monómeros que portan como mínimo un grupo ácido por molécula, como

- ácido acrílico, acrilato de beta-carboxietilo, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico;
- ácidos sulfónicos o fosfónicos olefinicamente insaturados o sus ésteres parciales;
- mono(met)acriloloxietil ésteres de los ácidos maleico, succínico o ftálico; o
- ácido vinilbenzoico (todos sus isómeros), ácido alfa-metilvinilbenzoico (todos sus isómeros) o ácido vinilbencenosulfónico (todos sus isómeros).

(b3) Monómeros que están esencial o totalmente libres de grupos funcionales reactivos, como:

Monómeros (b31):

Ésteres de ácido (met)acrílico esencialmente libres de grupos ácido, por ejemplo alquil o cicloalquil ésteres de ácido (met)acrílico de hasta 20 átomos de carbono en la parte alquilo, en particular acrilato o metacrilato de metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, hexilo, etilhexilo, estearilo y laurilo; ésteres cicloalifáticos de ácido (met)acrílico, en particular (met)acrilato de ciclohexilo, de isobornilo, de dicitlopentadienilo, de octahidro-4,7-metano-1H-indenmetanol o de terc-butilciclohexilo; oxaalquil u oxacicloalquil ésteres de ácido (met)acrílico como (met)acrilato de etoxitriglicol y (met)acrilato de metoxioligoglicol, preferentemente con un peso molecular Mn de 550, u otros derivados de ácido (met)acrílico etoxilados y/o propoxilados libres de grupos hidroxilo (el documento de solicitud DE 196 25 773 A 1, columna 3, renglón 65, hasta columna 4, renglón 20, da a conocer otros ejemplos de monómeros (31) adecuados de este tipo). Éstos pueden contener cantidades menores de alquil o cicloalquil ésteres de ácido (met)acrílico de funcionalidad superior tales como di(met)acrilato de etilenglicol, de propilenglicol, de dietilenglicol, dipropilenglicol, butilenglicol, de 1,5-pentano-diol, 1,6-hexanodiol, octahidro-4,7-metano-1H-indendimetanol o de 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol; di(met)acrilato o tri(met)acrilato de trimetilolpropano; o di(met)acrilato, tri(met)acrilato o tetra(met)acrilato de pentaeritrita. En el marco de la presente invención, por la expresión “cantidades menores de monómeros (b31) de funcionalidad superior” se han de entender aquellas cantidades que no conducen a una reticulación o gelificación de los copolímeros, a no ser que se deban presentar en forma de partículas de microgel reticuladas.

Monómeros (b32):

Vinil ésteres de ácidos monocarboxílicos ramificados en posición alfa de 5 a 18 átomos de C en su molécula. Los ácidos monocarboxílicos ramificados se pueden obtener mediante reacción de ácido fórmico o monóxido de carbono y agua con olefinas, en presencia de un catalizador líquido muy ácido; las olefinas pueden ser productos de craqueo de hidrocarburos parafínicos, por ejemplo fracciones de aceite mineral, y pueden contener olefinas acíclicas y/o cicloalifáticas tanto ramificadas como de cadena lineal. En la reacción de estas olefinas con ácido fórmico o con monóxido de carbono y agua se forma una mezcla de ácidos carboxílicos en los que los grupos carboxilo están situados principalmente en un átomo de carbono cuaternario. Otras sustancias de partida olefínicas son, por ejemplo, trímero de propileno, tetrámero de propileno y diisobutileno. Sin embargo, los vinil ésteres también se pueden preparar de forma conocida en sí a partir de los ácidos, por ejemplo sometiendo a reacción el ácido con acetileno. Debido a su buena disponibilidad, de forma especialmente preferente se emplean vinil ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados de 9 a 11 átomos de C ramificados en el átomo de C alfa. Existen vinil ésteres de este tipo

ES 2 274 287 T3

comerciales bajo la marca VeoVa® (véase también Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, página 598).

Monómeros (b33):

Diariletilenos, en particular los de fórmula general I:



donde los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan, en cada caso, independientemente entre sí, átomos de hidrógeno o grupos alquilo, cicloalquilo, alquilocicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilarilo, arilalquilo o arilcicloalquilo, sustituidos o no sustituidos, con la condición de que como mínimo dos de las variables R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representen grupos arilo, arilalquilo o arilcicloalquilo, sustituidos o no sustituidos, en particular grupos arilo sustituidos o no sustituidos. Como ejemplos de grupos alquilo adecuados se mencionan: metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, amilo, hexilo o 2-etilhexilo. Como ejemplos de grupos cicloalquilo adecuados se mencionan: ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo. Como ejemplos de grupos alquilocicloalquilo adecuados se mencionan: metilenciclohexano, etilenciclohexano o propano-1,3-diilciclohexano. Como ejemplos de grupos cicloalquilalquilo adecuados se mencionan: 2-, 3- o 4-metil-, -etil-, -propil- o -butil-ciclohex-1-ilo. Como ejemplos de grupos arilo adecuados se mencionan: fenilo, naftilo o bifenililo, preferentemente fenilo y en particular fenilo. Como ejemplos de grupos alquilarilo adecuados se mencionan: bencilo o etilbenceno o propano-1,3-diilbenceno. Como ejemplos de grupos cicloalquilarilo adecuados se mencionan: 2-, 3- o 4-fenil-ciclohex-1-ilo. Como ejemplos de grupos arilalquilo adecuados se mencionan: 2-, 3- o 4-metil-, -etil-, -propil- o -butil-fen-1-ilo. Como ejemplos de grupos arilcicloalquilo adecuados se mencionan: 2-, 3- o 4-ciclohexil-fen-1-ilo. Preferentemente, los grupos arilo R^1 , R^2 , R^3 y/o R^4 son grupos fenilo o naftilo, en particular fenilo. Los sustituyentes en caso dado presentes en los grupos R^1 , R^2 , R^3 y/o R^4 son átomos aceptores o dadores de electrones o grupos orgánicos, en particular átomos de halógenos, grupos nitrilo, nitro, grupos alquilo, cicloalquilo, alquilocicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilarilo, arilalquilo y arilcicloalquilo parcial o totalmente halogenados; grupos ariloxi, alquiloxi y cicloalquioxo; y/o grupos ariltio, alquiltio y cicloalquiltio. Son especialmente ventajosos el difeniletileno, dinaftalenetileno, cis- o trans-estilbeno o viniliden-bis (4-nitrobenceno), en particular difeniletileno (DPE), por lo que éstos se utilizan de forma preferente. En el marco de la presente invención, los monómeros (b33) se utilizan para regular la copolimerización ventajosamente de tal modo que también sea posible una copolimerización radical mediante el método discontinuo.

Monómeros (b34):

Hidrocarburos vinilaromáticos como estireno, viniltolueno, difeniletileno o alfa-alquilestirenos, en particular alfa-metilestireno.

Monómeros (b35):

Nitrilos como acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo.

Monómeros (b36):

Compuestos vinílicos, en particular dihaluros de vinilo y/o vinilideno como cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, dicloruro de vinilideno o difluoruro de vinilideno; N-vinilamidas como vinil-N-metilformamida, N-vinilcaprolactama o N-vinilpirrolidona; 1-vinilimidazol; vinil éteres como etil vinil éter, n-propil vinil éter, isopropil vinil éter, n-butil vinil éter, isobutil vinil éter y/o vinil ciclohexil éter; y/o vinil ésteres como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, pivalato de vinilo y/o vinil ésteres del ácido 2-metil-2-etilheptanoico.

Monómeros (b37):

Compuestos alílicos, en particular alil éteres y ésteres como alil metil éter, alil etil éter, alil propil éter o alil butil éter, o acetato, propionato o butirato de alilo.

Monómeros (b38):

Macromonómeros de polisiloxano que presentan un peso molecular promedio en número M_n de 1.000 a 40.000 y, por término medio, entre 0,5 y 2,5 enlaces dobles etilénicamente insaturados por molécula; principalmente macromonómeros de polisiloxano que presentan un peso molecular promedio en número M_n de 2.000 a 20.000, en especial de 2.500 a 10.000 y en particular de 3.000 a 7.000 y, por término medio, entre 0,5 y 2,5, preferentemente entre 0,5 y 1,5, enlaces dobles etilénicamente insaturados por molécula, tal como se describen en los documentos DE 38 07 571 A1, páginas 5 a 7; DE 37 06 095 A1, columnas 3 a 7; EP 0 358 153 B1, páginas 3 a 6; US 4,754,014 A1, columnas 5 a 9; DE 44 21 823 A1; o en la solicitud de patente internacional WO 92/22615, desde la página 12, renglón 18, hasta la página 18, renglón 10.

ES 2 274 287 T3

Monómeros (b39):

Olefinas como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, ciclohexeno, ciclopenteno, norboneno, butadieno, isopreno, ciclopentadieno y/o dicitopentadieno.

y/o

(b4) monómeros con contenido en grupos epóxido como los glicidil ésteres de los ácidos acrílico, metacrílico, etacrílico, crotónico, maleico, fumárico o itacónico, o alil glicidil éteres.

En general, los monómeros (b) de funcionalidad superior del tipo arriba descrito se utilizan en cantidades menores. En el marco de la presente invención, por la expresión "cantidades menores de monómeros de funcionalidad superior" se han de entender aquellas cantidades que no conducen a una reticulación o gelificación de los copolímeros de (met)acrilato (B), a no ser que se deseen preparar de forma selectiva micropartículas poliméricas reticuladas.

Dependiendo del uso previsto del material de revestimiento según la invención, los copolímeros de (met)acrilato (B) presentan una temperatura de transición vítrea de -50°C a +110°C, preferiblemente de -30°C a +80°C, preferentemente de -15°C a +70°C, en especial de -15°C a +50°C, de forma totalmente preferente de -15°C a +40°C y en particular de -15°C a +30°C. Su índice de acidez depende principalmente de si se han de utilizar en materiales de revestimiento según la invención acuosos; preferentemente, el índice de acidez oscila entre 5 y 100 mg KOH/g. Del mismo modo, su contenido en grupos funcionales reactivos frente a isocianato, en particular de grupos hidroxilo, también puede variar mucho; preferiblemente su índice hidroxilo oscila entre 20 y 300, preferentemente entre 30 y 250, en especial entre 40 y 200, de forma totalmente preferente entre 60 y 190 y en particular entre 80 y 180 mg KOH/g. Si se utilizan los monómeros (b2) acrilato y metacrilato de 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 3-hidroxibutilo y 4-hidroxibutilo se obtienen ventajas especiales.

En la solicitud de patente europea EP 0 767 185 A1, las patentes alemanas DE 22 14 650 B1 o DE 27 49 576 B1 y los documentos de patente americana US 4,091,048 A1, US 3,781,379 A1, US 5,480,493 A1, US 5,475,073 A1 o US 5,534,598 A1, o en la obra de referencia Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4ª edición, tomo 14/1, páginas 24 a 255, 1961, se describen ejemplos de procedimientos de preparación adecuados para los copolímeros de (met)acrilato (B). Como reactores para la copolimerización entran en consideración los recipientes de agitación, cascadas de recipientes de agitación, reactores de tubos, reactores de paletas o reactores de Taylor habituales y conocidos, tal como se describen, por ejemplo, en los documentos y solicitudes de patente DE 1 071 241 B1, EP 0 498 583 A1 o DE 198 28 742 A1, o en el artículo de K. Kataoka en Chemical Engineering Science, Tomo 50, Cuaderno 9, 1995, páginas 1409 a 1416.

Los copolímeros de (met)acrilato (B) anteriormente descritos se pueden utilizar de forma conocida para la preparación de los oligómeros y polímeros (A).

Además de los grupos funcionales reactivos frente a isocianato exigidos, el oligómero y el polímero (B) pueden contener cantidades menores de grupos alofanato y/o carbamato. Estos grupos están presentes en una cantidad menor cuando las propiedades de reticulación del oligómero y el polímero (B) vienen determinadas principalmente por los grupos funcionales reactivos frente a isocianato. Preferentemente, dicha cantidad menor representa hasta un 30% en equivalentes, en particular hasta un 10% en equivalentes, con respecto a los grupos alofanato y/o grupos carbamato y grupos funcionales reactivos frente a isocianato presentes en el oligómero y/o polímero (B).

Por lo demás, los oligómeros y polímeros (A) y/o (B) pueden contener pequeñas cantidades de los grupos activables con radiación actínica descritos más abajo y también de los grupos funcionales reactivos activables térmicamente habituales y conocidos, que no son grupos funcionales reactivos frente a isocianato, ni grupos carbamato ni alofanato. Es esencial que estos grupos no inhiban o inicien prematuramente reacciones de reticulación en las mezclas *triple-cure*. Preferentemente, estas pequeñas cantidades representan hasta un 10% en equivalentes con respecto a los grupos funcionales reactivos presentes en los oligómeros y polímeros (A) y/o (B).

Además, si las mezclas *triple-cure* correspondientes han de ser dispersables en agua o en medios acuosos, los oligómeros y polímeros (A) y/o (B) también pueden contener los grupos funcionales dispersantes (potencialmente) catiónicos o aniónicos habituales y conocidos (véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Wasserdispersierbare Bindemittel", página 619, y "Wasserlösliche Bindemittel", páginas 626 y 625).

Preferentemente, los oligómeros y polímeros (A) sólo contienen grupos carbamato o grupos carbamato y grupos hidroxilo.

Preferentemente, los oligómeros y polímeros (B) sólo contienen grupos hidroxilo y también, en caso dado, pequeñas cantidades de grupos carboxilo.

El componente (I) contiene además como mínimo y principalmente una resina aminoplástica (C) parcial o totalmente alquilada, en particular totalmente alquilada. Preferentemente, la resina aminoplástica (C) está alquilada con grupos metilo y/o n-butilo.

ES 2 274 287 T3

Resinas aminoplásticas (C) adecuadas son, por ejemplo, resinas de melamina, resinas de guanamina o resinas de urea. En este contexto se puede utilizar cualquier resina aminoplástica adecuada para lacas cubrientes transparentes o para lacas transparentes, o una mezcla de resinas aminoplásticas de este tipo. Para más detalles, véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, página 29, "Aminoharze", el manual "Lackadditive" de Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, páginas 242 y siguientes, el libro "Paints, Coatings and Solvents", segunda edición completamente revisada, Edit. D. Stoye y W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, páginas 80 y siguientes. También entran en consideración las resinas aminoplásticas habituales y conocidas cuyos grupos metilol y/o metoximetilo están desfuncionalizados en parte mediante grupos carbamato o alofanato. En los documentos de patente US 4 710 542 A1 y EP 0 245 700 B1 y en el artículo de B. Singh y colaboradores "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" en Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, tomo 13, páginas 193 a 207, se describen reticulantes de este tipo.

El componente (I) también incluye al menos y principalmente un compuesto (D) que contiene un promedio estadístico de como mínimo dos, preferentemente como mínimo tres, en especial como mínimo cuatro y en particular como mínimo cinco grupos activables con radiación actínica.

Los grupos activables con radiación actínica contienen como mínimo y principalmente un enlace activable con radiación actínica.

Enlaces activables con radiación actínica adecuados son, por ejemplo, enlaces simples carbono-hidrógeno, enlaces simples o dobles carbono-carbono, carbono-oxígeno, carbono-nitrógeno, carbono-fósforo o carbono-silicio, o enlaces triples carbono-carbono. Entre éstos, preferentemente se utilizan los enlaces dobles y triples carbono-carbono, en particular los enlaces dobles carbono-carbono ("enlaces dobles").

Enlaces dobles adecuados se encuentran, por ejemplo, en grupos (met)acrilato, etacrilato, crotonato, cinamato, vinil éter, vinil éster, etenilarileno, dicitlopentadienilo, norbornenilo, isoprenilo, isopropenilo, alilo o butenilo; grupos etenil arilen, dicitlopentadienil, norbornenil, isoprenil, isopropenil, alil o butenil éter; o grupos etenilarile, dicitlopentadienil, norbornenil, isoprenil, isopropenil, alil o butenil éster.

Entre éstos, los grupos (met)acrilato, en particular los grupos acrilato, son especialmente ventajosos y por ello se utilizan de forma totalmente preferente según la invención.

El compuesto (D) puede ser de bajo peso molecular, oligomérico o polimérico.

En Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Reaktivverdünner", páginas 491 y 492, en la solicitud de patente alemana DE 199 08 013 A1, desde la columna 6, renglón 63, hasta la columna 8, renglón 65, en la solicitud de patente alemana DE 199 08 018 A1, página 11, renglones 31 a 33, en la solicitud de patente alemana DE 198 18 735 A1, columna 7, renglones 1 a 35, o en la patente alemana DE 197 09 467 C1, desde la página 4, renglón 36, hasta la página 5, renglón 56, se describen detalladamente ejemplos de compuestos (D) de bajo peso molecular, oligoméricos y/o poliméricos adecuados. Preferentemente se utiliza tetraacrilato de pentaeritrita, pentaacrilato de dipentaeritrita y/o acrilatos de uretano alifáticos con seis grupos acrilato en su molécula.

El componente (II) del sistema multicomponente según la invención contiene o consiste en como mínimo un poliisocianato (E). Preferentemente contiene o consiste en como mínimo y principalmente dos poliisocianatos (E).

Como poliisocianatos (E) entran en consideración fundamentalmente todos los poliisocianatos y aductos de poliisocianato alifáticos, cicloalifáticos, alifático-cicloalifáticos, aromáticos, alifático-aromáticos y/o cicloalifático-aromáticos habituales y conocidos utilizados en el campo de las lacas, que también se denominan poliisocianatos de lacas.

Como ejemplos de poliisocianatos (E) adecuados se mencionan: diisocianato de isoforona (= 5-isocianato-1-isocianatometil-1,3,3-trimetilciclohexano), 5-isocianato-1-(2-isocianatoet-1-il)-1,3,3-trimetilciclohexano, 5-isocianato-1-(3-isocianatoprop-1-il)-1,3,3-trimetilciclohexano, 5-isocianato-(4-isocianatobut-1-il)-1,3,3-trimetilciclohexano, 1-isocianato-2-(3-isocianatoprop-1-il)ciclohexano, 1-isocianato-2-(3-isocianatoet-1-il)ciclohexano, 1-isocianato-2-(4-isocianatobut-1-il)ciclohexano, 1,2-diisocianatociclobutano, 1,3-diisocianatociclobutano, 1,2-diisocianatociclopentano, 1,3-diisocianatociclopentano, 1,2-diisocianatociclohexano, 1,3-diisocianatociclohexano, 1,4-diisocianato-ciclohexano, dicitlohexilmetano-2,4'-diisocianato, dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato, dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato líquido con un contenido en trans/trans de hasta un 30% en peso, preferentemente un de 25% en peso y en particular de un 20% en peso, que se obtiene mediante fosgenización de mezclas isoméricas de bis(4-aminociclohexil)metano o mediante cristalización fraccionada de bis(4-isocianatociclohexil)metano comercial de acuerdo con los documentos de patente DE 44 14 032 A1, GB 1220717 A, DE 16 18 795 A1 o DE 17 93 785 A1; diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de etiltileno, diisocianato de trimetilhexano, diisocianato de heptametileno o diisocianatos derivados de ácidos grasos diméricos, tales como los vendidos por la firma Henkel bajo la denominación comercial DDI 1410 y los descritos en los documentos de patente WO 97/49745 A y WO 97/49747, en particular 2-heptil-3,4-bis(9-isocianatononil)-1-pentilciclohexano, 1,2-, 1,4- o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,2-, 1,4- o 1,3-bis(2-isocianatoet-1-il)ciclohexano, 1,3-bis(3-isocianatoprop-1-il)ciclohexano o 1,2-, 1,4- o 1,3-bis(4-isocianatobut-1-il)ciclohexano, diisocianato de *m*-tetrametilxilileno (= 1,3-bis(2-isocianatoprop-2-il)benceno) o diisocianato de toluileno.

ES 2 274 287 T3

Algunos poliisocianatos (E) adecuados basados en los diisocianatos (E) anteriormente descritos son, por ejemplo, prepolímeros de poliuretano con contenido en grupos isocianato que se pueden preparar mediante reacción de polioles con un exceso de como mínimo uno de los diisocianatos anteriormente descritos, y/o poliisocianatos con contenido en grupos isocianurato, biuret, alofanato, iminooxadiazindiona, uretano, urea y/o uretdiona. Preferentemente se utilizan poliisocianatos (E) que presentan un promedio estadístico de 2 a 5 grupos isocianato por molécula y viscosidades de 100 a 10.000, preferentemente de 100 a 5.000 mPas. Además, los poliisocianatos pueden estar modificados de forma hidrófila o hidrófoba de modo habitual y conocido.

Por ejemplo, los documentos de patente CA 2,163,591 A, US 4,419,513 A, US 4,454,317 A, EP 0 646 608 A, US 4,801,675 A, EP 0 183 976 A1, DE 40 15 155 A1, EP 0 303 150 A1, EP 0 496 208 A1, EP 0 524 500 A1, EP 0 566 037 A1, US 5,258,482 A1, US 5,290,902 A1, EP 0 649 806 A1, DE 42 29 183 A1 o EP 0 531 820 A1 dan a conocer ejemplos de procedimientos de preparación adecuados.

También entran en consideración poliisocianatos (E) de alta viscosidad, tal como se describen en la solicitud de patente alemana DE 198 28 935 A1, o partículas de poliisocianato desactivadas en su superficie por formación de urea y/o bloqueo según las solicitudes de patente europea EP 0 922 720 A1, EP 1 013 690 A1 y EP 1 029 879 A1.

Los poliisocianatos (E) pueden estar parcialmente bloqueados con los agentes de bloqueo habituales y conocidos. Sin embargo, los grupos isocianato bloqueados sólo han de estar presentes en cantidades menores, preferentemente de sólo hasta un 50% en equivalentes con respecto a los grupos isocianato presentes en el poliisocianato (E). Además, los poliisocianatos (E) pueden contener como mínimo uno de los grupos activables con radiación actínica anteriormente descritos (véase la solicitud de patente europea EP 0 982 800 A1). Es esencial que siga habiendo suficientes grupos isocianato libres para la reticulación a través de los grupos funcionales reactivos frente a isocianato en el componente (I).

Para el sistema multicomponente según la invención es esencial que

- la proporción equivalente de grupos isocianato del componente (II) con respecto a los grupos funcionales reactivos frente a isocianato del componente (I) sea de 0,2:1 a 1:0,2, preferentemente de 0,25:1 a 1:0,25 y en particular de 0,3:1 a 1:0,3, y
- la proporción equivalente de grupos alofanato y/o carbamato del oligómero y/o polímero (A), y en caso dado también del oligómero y/o polímero (B), con respecto a los grupos N-metilol éter o N-metilol y N-metilol éter de la resina aminoplástica (C) sea de 0,2:1 a 1:0,2, preferentemente de 0,25:1 y en particular de 0,3:1 a 1:0,3.

Para el sistema multicomponente según la invención resulta ventajoso que la proporción equivalente de

- grupos isocianato + grupos N-metilol éter o grupos N-metilol y N-metilol éter (grupos reticulantes) con respecto a
- grupos funcionales reactivos frente a isocianato + grupos alofanato y/o carbamato (grupos ligantes)

sea de 0,2:1 a 1:0,2, preferentemente de 0,25:1 a 1:0,25.

Por consiguiente, la composición del componente (I) y del componente (II) y la proporción cuantitativa del componente (I) con respecto al componente (II) se eligen de tal modo que resulten las proporciones equivalentes deseadas. En consecuencia, el contenido de los ingredientes en los componentes (I) y (II) y la proporción cuantitativa entre éstos pueden variar dentro de amplios márgenes.

Preferiblemente, el componente (I) contiene

- entre el 5 y el 30, preferentemente entre el 10 y el 28 y en particular entre el 15 y el 25% en peso de (A);
- entre el 5 y el 30, preferentemente entre el 10 y el 28 y en particular entre el 15 y el 25% en peso de (B);
- entre el 1 y el 10, preferentemente entre el 2 y el 8 y en particular entre el 3 y el 7% en peso de (C);
- entre el 20 y el 70, preferentemente entre el 25 y el 65 y en particular entre el 30 y el 60% en peso de (D);

en cada caso con respecto al contenido de sólidos del componente (I).

Preferentemente, el componente (II) contiene el poliisocianato (E) en una cantidad entre un 50 y un 100, en particular entre un 60 y un 100% en peso con respecto al contenido de sólidos.

El "contenido de sólidos" de un componente (I) o (II) o de una mezcla *triple-cure* está formado por todos los ingredientes no volátiles que después del endurecimiento forman el cuerpo sólido de una pieza moldeada, una lámina, un revestimiento, una capa de adhesivo o un sellado.

ES 2 274 287 T3

El sistema multicomponente según la invención puede contener como mínimo un aditivo (F) habitual y conocido en cantidades eficaces habitual y conocido.

Como ejemplos de aditivos (F) adecuados se mencionan: pigmentos orgánicos e inorgánicos, cromáticos y acromáticos, de efecto óptico decorativo, conductores eléctricos, de blindaje magnético y fluorescentes, materiales de carga orgánicos e inorgánicos, transparentes u opacos, nanopartículas, ligantes oligoméricos y poliméricos diferentes de los ligantes (A) y (B), reticulantes diferentes de los reticulantes (C) y (B), disolventes orgánicos de bajo y/o alto punto de ebullición (“largos”), absorbentes UV, fotoprotectores, captadores de radicales, fotoiniciadores, iniciadores radicales termolábiles, catalizadores para la reticulación, agentes de desgasificación, aditivos de deslizamiento (*slip*), inhibidores de polimerización, antiespumantes, emulsionantes, humectantes, agentes de adherencia, agentes de nivelación, agentes auxiliares filmógenos, agentes de control de escurridura (SCA), aditivos de control de reología, agentes de apresto ignífugo y agentes de mateado.

Preferentemente, excepto los disolventes orgánicos, los aditivos (F) sólo están contenidos en el componente (I).

La preparación de los componentes (I) y (II) se realiza preferentemente mezclando los ingredientes anteriormente descritos en dispositivos de mezcla adecuados tales como recipientes de agitación, molinos agitadores, extrusoras, amasadoras, ultraturrax, aparatos de disolución en línea, mezcladoras estáticas, micromezcladoras, aparatos de dispersión de coronas dentadas, boquillas de descarga de presión y/o microfluidizadores. Preferentemente se trabaja bajo exclusión de luz de una longitud de onda $\lambda < 550$ nm o bajo exclusión total de luz para evitar una reticulación prematura del componente (I) y en caso dado de un componente (II) activable con radiación actínica.

El sistema multicomponente según la invención sirve para producir mezclas *triple-cure*. Para ello se mezclan entre sí como mínimo un componente (I) y como mínimo un componente (II), y después se homogeneiza la mezcla resultante. Se pueden utilizar los dispositivos y procedimientos de mezcla arriba descritos. También en este caso es recomendable trabajar bajo exclusión de radiación actínica para evitar una reticulación prematura de las mezclas *triple-cure*.

Las mezclas *triple-cure* sirven para producir masas endurecidas térmicamente y con radiación actínica, en particular de piezas moldeadas y láminas, revestimientos, capas de adhesivo y sellados.

Para producir las piezas moldeadas y láminas según la invención, las mezclas *triple-cure* se aplican sobre los sustratos temporales o permanentes habituales y conocidos. Para la producción de las láminas y piezas moldeadas según la invención preferentemente se utilizan los sustratos temporales habituales y conocidos como bandas de metal y plástico o cuerpos huecos de metal, vidrio, plástico, madera o cerámica, que se pueden retirar con facilidad sin deteriorar las láminas y piezas moldeadas según la invención.

Si las mezclas *triple-cure* se emplean como materiales de revestimiento, adhesivos y masillas de obturación para la producción de revestimientos, capas de adhesivo y sellados, se utilizan sustratos permanentes tales como medios de locomoción, incluyendo aviones, barcos, vehículos sobre carriles, vehículos accionados por fuerza muscular y vehículos de tracción mecánica, y partes de los mismos, interiores y exteriores de edificios y partes de los mismos, puertas, ventanas y muebles, y también sustratos en el marco del lacado industrial, como cuerpos huecos de vidrio, bobinas, contenedores, embalajes, piezas pequeñas industriales, como tuercas, tornillos o tapacubos, componentes ópticos, componentes electrotécnicos como material bobinado, incluyendo devanados y estatores y rotores para electromotores, componentes mecánicos y elementos para electrodomésticos, incluyendo aparatos domésticos, calderas y radiadores. Las láminas y piezas moldeadas según la invención también pueden servir como sustratos.

La aplicación de las mezclas *triple-cure* no presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que se puede llevar a cabo mediante todos los métodos de aplicación habituales y conocidos, por ejemplo aplicación por rociado, por pulverización, a rasqueta, a brocha, por vertido, inmersión, aplicación gota a gota o aplicación a rodillo. Durante la aplicación es recomendable trabajar bajo exclusión de radiación actínica para evitar una reticulación prematura de las mezclas *triple-cure*.

Las mezclas *triple-cure* aplicadas se endurecen preferentemente con radiación UV. Preferiblemente, durante la irradiación se emplea una dosis de radiación de 100 a 6.000, preferentemente de 200 a 3.000, preferiblemente de 300 a 2.000 y de forma especialmente preferente de 500 a 1.800 mJcm⁻², siendo totalmente preferente la región < 1.700 mJcm⁻².

La intensidad de radiación puede variar dentro de amplios márgenes. Principalmente se rige por la dosis de radiación, por una parte, y por la duración de la irradiación, por otra. Con una dosis de radiación predeterminada, la duración de irradiación se rige por la velocidad de banda o de avance de los sustratos en la instalación de irradiación, y viceversa. Preferentemente, la dosis de irradiación se mide con un dosímetro Light Bug® IL 390 C de la firma International Light.

Como fuentes de radiación para la radiación UV se pueden utilizar todas las lámparas de UV habituales y conocidas. También entran en consideración lámparas de destellos. Preferentemente, como lámparas de UV se utilizan lámparas de vapor de mercurio, en especial lámparas de vapor de mercurio a baja, media o alta presión, en particular lámparas de vapor de mercurio a media presión. De forma especialmente preferente se utilizan lámparas de vapor

de mercurio no modificadas junto con filtros adecuados, o lámparas de vapor de mercurio modificadas, en particular dotadas.

5 Preferentemente se utilizan lámparas de vapor de mercurio dotadas de galio y/o de hierro, en particular de hierro, tal como se describen por ejemplo en R. Stephen Davidson, "Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing", Sita Technology Ltd., Londres, 1999, capítulo I, "An Overview", página 16, figura 10, o en Dipl.-Ing. Peter Klamann, "eltoch System-Kompetenz, UV-Technik, Leitfaden für Anwender", página 2, octubre de 1998.

10 Lámparas de destellos adecuadas son por ejemplo aquellas de la firma VISIT.

La distancia de las lámparas UV a las masas según la invención puede variar de forma sorprendentemente amplia, por lo que se puede ajustar muy bien a las necesidades de cada caso individual. Preferentemente, esta distancia oscila entre 2 y 200, preferiblemente entre 5 y 100, en especial entre 10 y 50 y en particular entre 15 y 30 cm. Además, 15 su disposición se puede adaptar a las circunstancias del sustrato y a los parámetros de procedimiento. En caso de sustratos con una forma complicada, como los previstos para carrocerías de automóviles, las áreas no accesibles a la radiación directa (áreas de sombra), como espacios huecos, pliegues y otros destalonamientos condicionados por la construcción, se pueden endurecer con fuentes de radiación puntuales, fuentes de radiación para superficies pequeñas o fuentes de radiación omnidireccionales unidas a un dispositivo de desplazamiento automático para la irradiación de 20 espacios huecos o cantos.

La irradiación se puede llevar a cabo bajo una atmósfera empobrecida en oxígeno. La expresión "empobrecida en oxígeno" significa que el contenido de oxígeno de dicha atmósfera es menor que el contenido de oxígeno del aire (20,95% en volumen). En principio, la atmósfera también puede estar libre de oxígeno, es decir, se puede tratar de un 25 gas inerte. Sin embargo, debido a la falta de efecto inhibitor del oxígeno, esto puede producir una fuerte aceleración del endurecimiento por radiación, con lo que se pueden formar zonas no homogéneas y tensiones en las masas endurecidas según la invención. Por ello resulta ventajoso no reducir el contenido de oxígeno de la atmósfera al cero % en volumen.

El endurecimiento térmico puede tener lugar por ejemplo con ayuda de un medio caliente gaseoso, líquido y/o 30 sólido, como aire caliente, aceite caliente o rodillos calientes, o con ayuda de irradiación con microondas, luz infrarroja y/o luz infrarroja cercana (IRC). Preferentemente, el calentamiento tiene lugar en un hormo de ventilación forzada o mediante irradiación con lámparas IR y/o IRC. Como en el caso del endurecimiento con radiación actínica, el endurecimiento térmico también puede tener lugar por etapas. Ventajosamente, el endurecimiento térmico se lleva a 35 cabo a temperaturas entre temperatura ambiente y 200°C.

Tanto el endurecimiento térmico como el endurecimiento con radiación actínica se pueden llevar a cabo por etapas. Ambos endurecimientos pueden realizarse uno detrás del otro (secuencial) o simultáneamente. De acuerdo con la 40 invención, el endurecimiento secuencial resulta ventajoso y por consiguiente se utiliza de forma preferente. De forma especialmente ventajosa, el endurecimiento térmico se lleva a cabo después del endurecimiento con radiación actínica.

Las láminas, piezas moldeadas, revestimientos, capas de adhesivo y sellados según la invención resultantes son su- 45 mamente adecuados para revestir, impregnar, pegar, obturar, envolver y empaquetar medios de locomoción, incluyendo aviones, barcos, vehículos sobre carriles, vehículos accionados por fuerza muscular y vehículos de tracción mecánica, y partes de los mismos, interiores y exteriores de edificios y partes de los mismos, muebles, puertas, ventanas, y tam- bién, en el marco del lacado industrial, cuerpos huecos de vidrio, bobinas, contenedores y embalajes, componentes 50 mecánicos, ópticos y eléctricos, y electrodomésticos, incluyendo aparatos domésticos, calderas y radiadores.

En especial las mezclas *triple-cure* se emplean sobre todo como materiales de revestimiento, en particular materia- 55 les de carga, imprimaciones, lacas base, lacas cubrientes o lacas transparentes, preferentemente como lacas cubrientes o lacas transparentes, en particular como lacas transparentes para la producción de lacados multicapa de coloración y/o de efecto decorativo, lacados conductores eléctricos, de blindaje magnético o fluorescentes, en particular lacados multicapa de coloración y/o de efecto decorativo. Para la producción de los lacados multicapa se pueden utilizar los 60 procedimientos húmedo-sobre-húmedo y estructuras de laca habituales y conocidos.

Los lacados transparentes según la invención resultantes forman las capas exteriores de los lacados multicapa, que determinan esencialmente el aspecto óptico general (*appearance*) y protege las capas de coloración y/o de efecto 65 decorativo frente al deterioro mecánico y químico y frente al deterioro por radiación. Por esta razón, en el lacado transparente también se hacen especialmente notables deficiencias en la dureza, la resistencia al rayado, a las sustancias químicas, a la intemperie, la resistencia a la corrosión, la humectación, la adherencia, la resistencia al agua de condensación y la estabilidad frente al amarilleo, y también en la nivelación. Los lacados transparentes según la invención sólo presentan un ligero amarilleo. Son altamente resistentes al rayado, resistentes a las sustancias químicas, resistentes a la corrosión, muy adherentes, resistentes al agua de condensación y duros y, después de rayarlos, sólo presentan unas pérdidas de brillo muy reducidas. Además presentan una excelente nivelación.

Por consiguiente, los sustratos según la invención revestidos con revestimientos según la invención, pegados con 65 capas de adhesivo según la invención, sellados con obturaciones según la invención y/o envueltos o empaquetados con láminas y/o piezas moldeadas según la invención presentan excelentes propiedades de uso continuo y una vida útil especialmente larga.

ES 2 274 287 T3

Ejemplos

Ejemplo de Preparación 1

5 *Preparación de un copolímero de metacrilato con contenido en grupos carbamato (A)*

En un reactor equipado con agitador, calefacción de aceite, dos embudos de goteo, tubo de alimentación de nitrógeno, termómetro y condensador de reflujo se cargaron 326,1 partes en peso de carbamato de metilo, 489,8 partes en peso de xileno y 482,6 partes en peso de Cardura E[®]10 (glicidil éster del ácido Versatic[®] de la firma Shell) y se calentaron a 140°C bajo agitación. Una vez alcanzada esta temperatura se añadieron a la carga, uniformemente y de forma dosificada, una mezcla de monómeros formada por 434,6 partes en peso de metacrilato de hidroximetilo, 119 partes en peso de estireno y 163,6 partes en peso de ácido metacrílico, en un plazo de tres horas, y una mezcla de iniciador formada por 72 partes en peso de Vazo[®]67 (2,2'-azobis[2-metil-butanonitrilo] de la firma Du Pont) y 181,9 partes en peso de xileno durante tres horas. Las dos alimentaciones comenzaron al mismo tiempo. Una vez finalizadas las alimentaciones, la mezcla de reacción se enfrió a 115°C durante 30 minutos. A continuación se añadió de forma dosificada a la mezcla de reacción una solución de iniciador consistente en 12,1 partes en peso de 2,2'-azobis[2-metilbutanonitrilo] y 36,9 de xileno a lo largo de una hora, y después la mezcla de reacción se mantuvo durante otra hora a 115°C. Después de añadir 2,8 partes en peso de Fascat[®]4100 (óxido de monobutilestano de la firma Atochem) en 31,3 partes en peso de ciclohexano, la mezcla de reacción se calentó a 140°C bajo agitación y se mantuvo a esta temperatura hasta que el índice hidroxilo alcanzó un valor de 77 mg KOH/g de sólidos. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió a 100°C y se diluyó con 25 partes en peso de metil isobutil cetona y 125 partes en peso de xileno. El carbamato de metilo no reaccionado y el ciclohexano se eliminaron por destilación a vacío a 130°C hasta que el contenido en carbamato de metilo alcanzó un valor < 2% en peso. Después de enfriar la mezcla de reacción a 80°C, ésta se diluyó con 125 partes de metoxipropanol. La solución resultante de copolímero de metacrilato con contenido en grupos carbamato (A) presentaba un contenido de sólidos de un 70% en peso (60 minutos, horno de ventilación forzada/130°C), un índice de acidez de 1 a 4 mg KOH/g de sólido y un índice colorimétrico de 4 a 5 (Gardner).

Ejemplo de Preparación 2

30 *Preparación de un copolímero de metacrilato (B)*

En un reactor adecuado equipado con agitador, dos embudos de goteo para la mezcla de monómeros y la solución de iniciador, tubo de alimentación de nitrógeno, termómetro, calefacción y condensador de reflujo, se introdujeron 650 partes en peso de una fracción de hidrocarburos aromáticos con un intervalo de ebullición de 158 a 172°C. El disolvente se calentó a 140°C. A continuación se añadieron a la carga, de forma uniforme y dosificada, una mezcla de monómeros consistente en 652 partes en peso de acrilato de etilhexilo, 383 partes en peso de metacrilato de 2-hidroxietilo, 143 partes en peso de estireno, 212 partes en peso de acrilato de 4-hidroxibutilo y 21 partes en peso de ácido acrílico, a lo largo de cuatro horas, y una solución de iniciador consistente en 113 partes en peso de los disolventes aromáticos y 113 partes en peso de hexanoato de terc-butilperetilo, a lo largo de 4,5 horas. La dosificación de la mezcla de monómeros y la dosificación de la solución de iniciador comenzaron al mismo tiempo. Después de finalizar la alimentación de iniciador, la mezcla de reacción resultante se calentó a 140°C bajo agitación durante otras dos horas y a continuación se enfrió. La solución del copolímero de metacrilato (A) resultante se diluyó con una mezcla de 1-metoxi-propilacetato-2, catetato de butilglicol y acetato de butilo.

La solución resultante presentaba un contenido en sólidos de un 65% en peso, determinado en horno de ventilación forzada (una hora/130°C), un índice de acidez de 15 mg KOH/g sólido, un índice OH de 175 mg KOH/g sólido y una temperatura de transición vítrea de -21°C.

Ejemplo de Preparación 3

50 *Preparación de un componente (II)*

En un reactor de acero fino adecuado se cargaron 26,5 partes en peso de Desmodur[®]Z4470 (diisocianato de isoforona de la firma BAYER S.A.) y 61,8 partes en peso de Basonat[®]HI 190 B/S (isocianurato basado en diisocianato de hexametileno de la firma BASF S.A.) y se mezclaron con 5,85 partes en peso de Solventnaphta[®] y 5,85 partes en peso de acetato de butilo.

Ejemplo 1

60 *Preparación de una mezcla triple-cure*

La mezcla *triple-cure* se preparó mezclando 100 partes en peso del componente (I) y 26 partes en peso del componente (II) según el Ejemplo de Preparación 3 y homogeneizando la mezcla resultante.

65 El componente (I) se preparó mezclando los siguientes ingredientes:

- 19,90 partes en peso de la solución de copolímero de metacrilato (A);

ES 2 274 287 T3

- 21,00 partes en peso de la solución de copolímero de metacrilato (B);
- 3,8 partes en peso de Resimene®BM-9539 (resina de melamina eterificada con metilo y butilo comercial de la firma Monsanto) como resina aminoplástica (C);
- 1,3 partes en peso de Nacure®5528 (catalizador comercial derivado de ácido sulfónico bloqueado con aminas de la firma King);
- 0,3 partes en peso de Byk®358 (aditivo con contenido en Solvent Naphta, solución al 30 por ciento de un humectante comercial de la firma Byk Chemie);
- 1,15 partes en peso de Tinuvin®400 (fotoprotector con contenido en triazina de la firma Ciba Specialty Chemicals);
- 1,00 partes en peso de Tinuvin®292 (fotoprotector HALS de la firma Ciba Specialty Chemicals);
- 20,05 partes en peso de acetato de butilo;
- 30 partes en peso de Sartomer®399 (pentacrilato de dipentaeritrita);
- 1,00 parte en peso de Irgacure®184 (fotoiniciador comercial);
- 0,50 partes en peso de Lucirin®TPO (fotoiniciador comercial, óxido de trimetilbenzoildifenilfosfina de la firma BASF S.A.);

y homogenizando con un aparato de disolución (*dissolver*) la mezcla resultante.

La mezcla *triple-cure* presentaba un tiempo de procesamiento o período de aplicación ventajosamente largo y se aplicaba sin problemas.

Ejemplo 2

Producción de un lacado multicapa de coloración

La mezcla *triple-cure* según el Ejemplo 1 se utilizó como laca transparente para producir un lacado multicapa de coloración.

Para producir el lacado multicapa, unas placas de prueba de acero revestidas con un lacado de inmersión electroforética con un espesor de capa seca de 18 a 22 μm se revistieron con un material de carga acuoso. La capa de material de carga acuoso resultante se ahornó durante 20 minutos a 160°C, de modo que se obtuvo un lacado de carga con un espesor de capa seca de 35 a 40 μm . A continuación, el lacado de carga se revistió con una laca base acuosa negra de la firma BASF Coatings AG para obtener, después del endurecimiento, un lacado base con un espesor de capa seca de 12 a 15 μm . Las capas de laca base acuosa resultantes se ventilaron durante 10 minutos a 80°C. Las capas de laca base acuosa se revistieron con la laca transparente para obtener, después del endurecimiento, un lacado transparente con un espesor de capa seca de 40 \pm 10 μm . El endurecimiento de las capas de laca base acuosa y las capas de laca transparente se llevó a cabo en primer lugar térmicamente durante 5 minutos a temperatura ambiente y después durante 10 minutos a 80°C, a continuación mediante irradiación UV desde una distancia de 20 cm en una instalación de banda UV IST a 3,3 m/s con una potencia de 1.500 - 1.600 mJ/cm², y por último térmicamente durante 20 minutos a 140°C.

Para comprobar la nivelación, la laca transparente se aplicó electrostáticamente en posición vertical y horizontal sobre las placas de prueba. Para ello se utilizó una campana Eco-Bell de carga directa. La nivelación se evaluó visualmente como especialmente buena.

Para determinar la resistencia al rayado o el brillo, las placas de prueba revestidas se analizaron con el ensayo con arena según DIN 67530 después de un día de envejecimiento. El brillo inicial era de 88,8, el brillo residual después de finalizar la prueba era de 76,8. Por consiguiente, la diferencia de brillo era de 12,0, lo que demostraba la altísima resistencia al rayado del revestimiento.

La humectación y adherencia de la laca transparente se comprobó mediante la prueba corte reticular según DIN ISO 2409:1994-10. Las placas de prueba tratadas presentaban valores característicos de corte reticular GT 0 o GT 1, lo que corroboraba la excelente humectación y adherencia entre capas.

Para evaluar la resistencia al agua de condensación de la laca transparente, las placas de prueba se sometieron a una prueba de atmósfera constante de agua de condensación (prueba SKK) según DIN 50017 y 53209 después de tres días de envejecimiento. Los lacados multicapa no presentaban mateado ni hinchamientos. Se obtuvieron valores característicos de formación de burbujas de 2/g l. Después de 3 horas en la prueba SKK, las placas de prueba tratadas seguían presentando valores característicos de corte reticular GT 0 o GT 1.

ES 2 274 287 T3

También se determinaron las durezas de micropenetración con un Fischerscope H100V con una fuerza de carga de 25,6 mN. Se obtuvo una dureza universal de 182,9 N/mm² con una desviación estándar de 3,2 y una profundidad de penetración media de 2,3 μ m.

- 5 En la prueba de resistencia a las sustancias químicas en horno a gradiente conocida en el mundo técnico, después de 24 horas de exposición el lacado multicapa no presentaba ningún deterioro frente a la resina de árbol, NaOH, pancreatina y ácido sulfúrico hasta alcanzar temperaturas superiores a 75°C, a 43°C, a 60°C y a 50°C.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Sistema multicomponente que como mínimo incluye

(I) al menos un componente que contiene

(A) como mínimo un oligómero y/o polímero que contiene un promedio estadístico de como mínimo dos grupos alofanato, grupos carbamato o como mínimo un grupo carbamato y como mínimo un grupo alofanato,

(B) como mínimo un oligómero y/o polímero que contiene un promedio estadístico de como mínimo dos grupos funcionales reactivos frente a isocianato,

(C) como mínimo una resina aminoplástica parcial o totalmente alquilada y

(D) como mínimo un compuesto que contiene un promedio estadístico de como mínimo dos grupos activables con radiación actínica;

y

(II) un componente que contiene

(E) como mínimo un poliisocianato,

con la condición de que

- la proporción en equivalentes de los grupos isocianato del componente (II) con respecto a los grupos funcionales reactivos frente a isocianato del componente (I) sea de 0,2:1 a 1:0,2, y

- la proporción en equivalentes de grupos alofanato y/o carbamato del oligómero y/o polímero (A) con respecto a los grupos N-metilol éter o los grupos N-metilol y N-metilol éter de la resina aminoplástica (C) sea de 0,2:1 a 1:0,2.

2. Sistema multicomponente según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la proporción en equivalentes de

- grupos isocianato + grupos N-metilol éter o grupos N-metilol y N-metilol éter (grupos reticulantes) con respecto a

- grupos funcionales reactivos frente a isocianato + grupos alofanato y/o carbamato (grupos ligantes)

es de 0,2:1 a 1:0,2.

3. Sistema multicomponente según la reivindicación 2, **caracterizado** porque la proporción en equivalentes de los grupos reticulantes con respecto a los grupos ligantes es de 0,25:1 a 1:0,25.

4. Sistema multicomponente según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la proporción en equivalentes de grupos isocianato del componente (II) con respecto a los grupos funcionales reactivos frente a isocianato del componente (I) es de 0,3:1 a 1:0,3.

5. Sistema multicomponente según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la proporción en equivalentes de grupos alofanato y/o carbamato del oligómero y/o polímero (A) con respecto a los grupos N-metilol éter o los grupos N-metilol y N-metilol éter de la resina aminoplástica (C) es de 0,3:1 a 1:0,3.

6. Sistema multicomponente según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque los oligómeros y polímeros (A) y (B) se seleccionan de entre el grupo consistente en resinas de poliadición estructuradas estadísticamente, de forma alterna y a modo de bloque, lineales y ramificadas y formadas a modo de peine, resinas de policondensación y (co)polímeros de monómeros etilénicamente insaturados.

7. Sistema multicomponente según la reivindicación 6, **caracterizado** porque las resinas de poliadición y las resinas de policondensación se seleccionan de entre el grupo consistente en poliésteres, alquidas, poliuretanos, polilactonas, policarbonatos, poliéteres, aductos de resina epóxido-amina, poliureas, poliamidas o poliimidas, y los (co)polímeros se seleccionan de entre el grupo consistente en (co)polímeros de (met)acrilato y polivinil ésteres.

8. Sistema multicomponente según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el oligómero y/o el polímero (A) contienen una cantidad menor de grupos funcionales reactivos frente a isocianato.

9. Sistema multicomponente según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el oligómero y/o el polímero (B) contienen una cantidad menor de grupos alofanato y/o carbamato.

ES 2 274 287 T3

10. Sistema multicomponente según una de las reivindicaciones 8 ó 9, **caracterizado** porque la cantidad menor corresponde a hasta un 30% en equivalentes, con respecto a los grupos alofanato y/o carbamato y los grupos funcionales reactivos frente a isocianato presentes, en cada caso, en el oligómero y/o polímero (A) o en el oligómero y/o polímero (B).
11. Sistema multicomponente según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque los grupos funcionales reactivos frente a isocianato se seleccionan de entre el grupo consistente en grupos hidroxilo, grupos tiol y grupos amino primarios y secundarios.
12. Sistema multicomponente según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque la resina aminoplástica (C) está alquilada con grupos metilo y/o n-butilo.
13. Sistema multicomponente según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque los grupos activables con radiación actínica del compuesto (D) contienen como mínimo un enlace activable con radiación actínica.
14. Sistema multicomponente según la reivindicación 13, **caracterizado** porque el enlace activable con radiación actínica es un enlace doble carbono-carbono (“enlace doble”) o un enlace triple carbono-carbono (“enlace triple”).
15. Sistema multicomponente según la reivindicación 14, **caracterizado** porque los grupos activables con radiación actínica se seleccionan de entre el conjunto formado por grupos (met)acrilato, etacrilato, crotonato, cinamato, vinil éter, vinil éster, etenilarileno, dicitropentadienilo, norbornenilo, isoprenilo, isopropenilo, alilo o butenilo; grupos etenilarileno, dicitropentadienilo, norbornenilo, isoprenilo, isopropenilo, alilo o butenilo éter; o grupos etenilarileno, dicitropentadienilo, norbornenilo, isoprenilo, isopropenilo, alilo o butenilo éster.
16. Sistema multicomponente según la reivindicación 15, **caracterizado** porque los grupos activables con radiación actínica son grupos acrilato.
17. Sistema multicomponente según una de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado** porque el poliisocianato (E) contiene cantidades menores de grupos isocianato bloqueados.
18. Sistema multicomponente según una de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado** porque el poliisocianato (E) contiene como mínimo un grupo activable con radiación actínica.
19. Sistema multicomponente según una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado** porque el componente (I) contiene
- entre el 5 y el 30% en peso de (A);
 - entre el 5 y el 30% en peso de (B);
 - entre el 1 y el 10% en peso de (C);
 - entre el 20 y el 70% en peso de (D);
- en cada caso con respecto al contenido de sólidos del componente (I).
20. Sistema multicomponente según una de las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizado** porque el componente (II) contiene entre un 50 y un 100% de poliisocianato (E) con respecto al contenido de sólidos.
21. Sistema multicomponente según una de las reivindicaciones 1 a 20, **caracterizado** porque el componente (I) y/o el componente (II) contienen como mínimo un aditivo (F).
22. Utilización del sistema multicomponente según una de las reivindicaciones 1 a 21 para la producción de una mezcla endurecible térmicamente y con radiación actínica (“mezcla *triple-cure*”).
23. Utilización según la reivindicación 22, **caracterizada** porque para producir la mezcla *triple cure* se mezclan entre sí como mínimo un componente (I) y como mínimo un componente (II) y se homogeneiza la mezcla resultante.
24. Utilización según la reivindicación 23, **caracterizada** porque el o los componentes (I) se mezclan con el o los componentes (II) en una proporción en peso de 20:1 a 2:1.
25. Utilización según una de las reivindicaciones 22 a 24, **caracterizada** porque la mezcla *triple cure* sirve para la producción de piezas moldeadas y láminas, y como material de revestimiento, adhesivo y masilla de obturación para la producción de revestimientos, capas de adhesivo y sellados.
26. Utilización según la reivindicación 25, **caracterizada** porque las piezas moldeadas, láminas, revestimientos, capas de adhesivo o sellados sirven para envolver, empaquetar, revestir, impregnar, pegar o sellar medios de locomoción, incluyendo aviones, barcos, vehículos sobre carriles, vehículos accionados por fuerza muscular y vehículos

ES 2 274 287 T3

de tracción mecánica, y partes de los mismos, interiores y exteriores de edificios y partes de los mismos, muebles, puertas, ventanas, y también, en el marco del lacado industrial, cuerpos huecos de vidrio, bobinas, contenedores y embalajes, componentes mecánicos, ópticos y eléctricos, y electrodomésticos, incluyendo aparatos domésticos, calderas y radiadores.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65