



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 331 139**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/78 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

C08G 18/16 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **05715755 .4**

(96) Fecha de presentación : **05.03.2005**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1727846**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **06.12.2006**

(54) Título: **Preparación de nuevos aglutinantes endurecibles por radiación.**

(30) Prioridad: **17.03.2004 DE 10 2004 012 902**

(73) Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.
51368 Leverkusen, DE**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.12.2009

(72) Inventor/es: **Détrembleur, Christophe;
Weikard, Jan;
Greszta-Franz, Dorota;
Fischer, Wolfgang;
Schmitz, Jörg y
Mundstock, Holger**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.12.2009

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 331 139 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

Preparación de nuevos aglutinantes endurecibles por radiación.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevos aglutinantes que presentan grupos que bajo la acción de radiación actínica reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados y dado el caso también grupos reactivos frente a isocianatos así como a su uso como agentes de recubrimiento.

10 El endurecimiento de sistemas de recubrimiento que llevan dobles enlaces activados por radiación actínica, como p.ej. luz UV, radiación IR o también radiación de electrones, es conocido y está técnicamente establecido. Es uno de los métodos de endurecimiento más rápidos en la tecnología de recubrimientos.

15 Pueden conseguirse propiedades especialmente ventajosas si se combina el endurecimiento por radiación con un segundo paso de reticulación controlable independientemente. Tales sistemas de recubrimiento se designan como sistemas de curado doble (“dual-cure”) (p.ej. Macromol. Symp. 187, 531-542, 2002).

20 Debido a que por las exigencias ecológicas y económicas en los sistemas de lacas modernos debe utilizarse para el ajuste de la viscosidad el menos disolvente orgánico posible o incluso ninguno, existe el deseo de utilizar materias primas de lacas ya de baja viscosidad. Son conocidos para ello desde hace tiempo poliisocianatos con estructura alofanato como los descritos entre otros en el documento EP-A 0 682 012.

25 En la técnica estos se preparan por reacción de un alcohol mono- o polihidroxílico con diisocianato alifático y/o cicloalifático en exceso (cf. los documentos GB-A 994 890, EP-A 0 000 194 o EP-A 0 712 840). A continuación se realiza la eliminación del diisocianato que no ha reaccionado mediante destilación a vacío. Conforme al documento DE-A 198 60 041 este modo de proceder puede llevarse a cabo también con compuestos con funcionalidad OH con dobles enlaces activados, como p.ej. acrilatos de hidroxialquilo, presentándose sin embargo dificultades para la preparación de productos especialmente pobres en monómero. Como el paso de destilación debe transcurrir a temperaturas de hasta 135°C para poder reducir suficientemente el contenido de isocianato residual (< 0,5% en peso de monómero residual), pueden reaccionar ya durante la purificación dobles enlaces con polimerización iniciada térmicamente, de modo que ya no se obtienen productos perfectos.

30 El documento EP-A 0 825 211 describe un procedimiento para la síntesis de estructuras alofanato a partir de oxadiazintrionas, no siendo conocido sin embargo ningún derivado endurecible por radiación con dobles enlaces activados. Solamente se menciona el uso de poliésteres que contienen maleato y/o fumarato, la posibilidad del endurecimiento por radiación no se describe.

35 El documento US-A 5 777 024 describe la preparación de los alofanatos de baja viscosidad endurecibles por radiación mediante una reacción de monómeros hidroxi-funcionales que llevan dobles enlaces activados con isocianuratos modificados con alofanato que contienen grupos NCO.

40 La formación de compuestos alofanato por apertura de anillo de uretdionas con alcoholes es conocida como mecanismo de reticulación en lacas en polvo (cf. Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium 2001, 28th, 405-419, así como en el documento US-A 2003 0153 713). Sin embargo, para ello son necesarias temperaturas de reacción demasiado elevadas ($\geq 120^{\circ}\text{C}$) para la preparación dirigida de monómeros endurecibles por radiación de base alofanato con dobles enlaces activados.

45 Históricamente la reacción directa de anillos de uretdiona con alcoholes para dar alofanatos se investigó por primera vez para lacas de poliuretano de dos componentes (2C) exentas de isocianato que contienen disolvente. Esta reacción no tiene importancia técnica sin catalizar debido a la baja velocidad de reacción (F. Schmitt, Angew. Makromol. Chem. (1989), 171, pág. 21-38). Con catalizadores adecuados debe utilizarse la reacción de reticulación entre endurecedores de uretdiona basados en hexametilendiisocianato (HDI) y polioles pero ya a 60-80°C (K. B. Chandalia; R. A. Englebach; S. L. Goldstein; R. W. Good; S. H. Harris; M. J. Morgan; P. J. Whitman; R. T. Wojcik, Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium, (2001), pág. 77-89). La estructura de estos catalizadores no se ha dado a conocer hasta ahora. Hasta ahora tampoco son conocidos productos comerciales para cuya preparación se utilice esta reacción.

55 Resumiendo, puede establecerse que la preparación de alofanatos de baja viscosidad que endurecen por radiación mediante una reacción de apertura de anillo de alcoholes con uretdionas a temperaturas inferiores de 100°C no es conocida por el estado de la técnica.

60 Era por consiguiente objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de alofanatos de baja viscosidad endurecibles actínicamente y que ventajosamente presentaran también grupos reactivos frente a isocianato y que por consiguiente fueran adecuados como reticulantes para aplicaciones de curado doble, debiendo presentar estos compuestos debido a su estructura de alofanato viscosidades más bajas que compuestos correspondientes que solo presentaran estructuras de uretano. Además, para su preparación o post-tratamiento deberían bastar temperaturas inferiores a 100°C.

ES 2 331 139 T3

Ha podido encontrarse ahora que por reacción de compuestos con funcionalidad uretdiona y NCO con alcoholes que contienen dobles enlaces endurecibles actínicamente, así como compuestos polihidroxílicos, utilizando sales fenolato como catalizadores, se obtienen aglutinantes endurecibles actínicamente y que dado el caso presentan también grupos reactivos frente a NCO y cumplen los requisitos indicados.

5 En el marco de las presentes invenciones las expresiones “grupos endurecibles por radiación”, “grupos endurecibles actínicamente” y “grupos que bajo la acción de radiación actínica reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados” se utilizan como sinónimos.

10 Son grupos que bajo la acción de radiación actínica reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados por ejemplo grupos vinilo, viniléter, propenilo, alilo, maleílo, fumarilo, maleimida, diciclopentadienilo, acrilamida, acrilo y metacrilo, utilizándose preferiblemente grupos de este tipo activados, como grupos viniléter, acrilato y/o metacrilato, con especial preferencia grupos acrilato, en los compuestos del componente B).

15 Por grupos reactivos frente a NCO se entiende compuestos con funcionalidad OH, SH y NH, en especial grupos hidroxilo, grupos amino primarios y/o secundarios, y/o grupos aspartato. Preferiblemente son grupos hidroxilo.

20 Es por consiguiente objeto de la invención un procedimiento para la preparación de aglutinantes que contienen grupos alofanato que presentan grupos que bajo la acción de radiación actínica reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados y dado el caso también grupos reactivos frente a NCO, en el que se hacen reaccionar

- A) uno o más compuestos que contienen grupos uretdiona y con funcionalidad NCO primeramente con
- 25 B) uno o más compuestos que presentan grupos reactivos frente a isocianatos y grupos que bajo la acción de radiación actínica reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados, y después
- C) con uno o más compuestos que contienen grupos hidroxilo distintos de B), presentando al menos uno de estos compuestos una funcionalidad OH de > 2,
- 30 D) en presencia de uno o más compuestos que contienen grupos fenolato como catalizadores y
- E) opcionalmente coadyuvantes y aditivos

35 transcurriendo la reacción con compuestos del componente C) al menos parcialmente con formación de grupos alofanato.

Además de esto son un objeto de la invención los aglutinantes que pueden obtenerse según el procedimiento conforme a la invención.

40 En el componente A) pueden utilizarse todos los compuestos orgánicos que presentan al menos un grupo uretdiona y uno NCO.

45 Preferiblemente los compuestos utilizados en A) presentan un contenido de grupos uretdiona (calculado como $C_2N_2O_2 = 84 \text{ g/mol}$) de 3 a 60% en peso, con especial preferencia de 10 a 50% en peso, en especial de 25 a 40% en peso.

50 Preferiblemente los compuestos utilizados en A) presentan simultáneamente al contenido de grupos uretdiona anteriormente indicado también de 3 a 60% en peso, con especial preferencia de 10 a 50% en peso, en especial de 15 a 25% en peso, de grupos NCO (calculado como NCO = 42 g/mol)

Tales compuestos se preparan habitualmente por dimerización catalítica de di- o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y/o aralifáticos por procedimientos conocidos de por sí (cf. J. Prakt. Chem. 1994, 336, página 196-198).

55 Son diisocianatos adecuados por ejemplo 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano, trimetilhexanodiisocianato, 1,3- y 1,4-bis-isocianatometilciclohexano, isoforondiisocianato (IPDI), 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, 1,3- y 1,4-xililendiisocianato (XDI, producto comercial de la firma Takeda, Japón), difenilmetano-4,4'-diisocianato y difenilmetano-2,4'-diisocianato (MDI), 2,4- y 2,6-toluenodiisocianato (TDI), o sus mezclas. En el sentido de la invención es preferido el uso de 1,6-diisocianatohexano, isoforondiisocianato y/o sus mezclas.

Como catalizadores se utilizan a este respecto p.ej.: trialquilfosfinas, dimetilaminopiridinas, tris-(dimetilamino)-fosfina.

65 El resultado de la reacción de dimerización depende, del modo conocido por el técnico en la materia, del catalizador utilizado, de las condiciones del procedimiento así como de los diisocianatos utilizados. En especial pueden formarse productos que como media presentan más de un grupo uretdiona por molécula, estando sujeto el número de grupos uretdiona a una distribución. En función del catalizador utilizado, de las condiciones del procedimiento así como de

ES 2 331 139 T3

los diisocianatos utilizados se forman también mezclas de productos que además de uretdionas presentan también otras unidades estructurales, como p.ej. isocianurato y/o iminoxadiazindiona.

Los compuestos especialmente preferidos del componente A) contienen productos de la dimerización catalítica del HDI, presentan un contenido de HDI libre inferior a 0,5% en peso, un contenido de NCO de 17 - 25% en peso, en especial de 21 - 24% en peso y una viscosidad a 23°C de 20 a 500 mPas, en especial de 50 a 200 mPas.

Los compuestos con funcionalidad NCO que se pueden obtener por dimerización catalítica se utilizan preferiblemente directamente en el componente A); pero una parte de los grupos isocianato puede también hacerse reaccionar adicionalmente primeramente y el producto resultante utilizarse a continuación en A). Esto puede ser por ejemplo un bloqueo de una parte de los grupos NCO libres o la reacción adicional de grupos NCO con los compuestos reactivos frente a NCO conocidos en la química de isocianatos y descritos entre otros sitios por ejemplo en J. Prakt. Chem. 1994, 336, página 185, para dar estructuras de iminoxadiazindiona, isocianurato, uretdiona, uretano, alofanato, biuret, urea, oxadiazintriona, oxazolidinona, acilurea o carbodiimida. De este modo se obtienen compuestos que contienen grupos uretdiona con peso molecular elevado que, dependiendo de las proporciones escogidas, presentan distintos contenidos de grupos NCO.

Son agentes de bloqueo adecuados por ejemplo alcoholes, lactamas, oximas, malonatos, acetoacetatos de alquilo, triazoles, fenoles, imidazoles, pirazoles así como aminas, como p.ej. butanonaoxima,, disopropilamina, 1,2,4-triazol, 20 dimetil-1,2,4-triazol, imidazol, malonato de dietilo, acetoacetato de etilo, acetonaoxima, 3,5-dimetilpirazol, ε -caprolactona, N-terc-butil-bencilamina, ciclopantanonicarboxilato de etilo o mezclas discretionales de estos agentes de bloqueo. El modo de proceder para el bloqueo de grupos NCO es familiar al técnico en la materia y está descrito a modo de ejemplo en Progress in Organic Coatings 1999, 36, 148-172.

Por ejemplo, los grupos NCO pueden utilizarse también parcialmente con compuestos de acción hidrofilizante con al menos un grupo reactivo frente a isocianato solos o como mezcla. Se utilizan entonces compuestos de acción hidrofilizante en especial si el producto del procedimiento conforme a la invención debe disolverse o dispersarse en agua o mezclas que contengan agua.

Por compuestos de acción hidrofilizante se entiende todos los compuestos hidrofilizantes iónicos, potencialmente iónicos y no iónicos con al menos un grupo reactivo frente a isocianatos. Estos compuestos presentan como grupos reactivos frente a isocianato preferiblemente funciones hidroxi y/o amino.

Como compuestos hidrofilizantes iónicos o potencialmente iónicos se utilizan preferiblemente compuestos que presentan al menos un grupo reactivo frente a isocianato así como al menos una funcionalidad como, p.ej., -COOY, -SO₃Y, -PO(OY)₂ (Y = H, NH₄⁺, catión metálico), -NR₂, -NR₃⁺, -PR₃⁺ (R = H, alquilo, arilo). Por hidrofilizante potencialmente iónico se entiende aquellos compuestos que en la interacción con medios acuosos introducen un equilibrio de disociación dado el caso dependiente del pH y de este modo están cargados negativamente, positivamente o son neutros.

Son compuestos hidrofilizantes iónicos o potencialmente iónicos adecuados p.ej. ácidos mono- y dihidroxicarbonílicos, ácidos mono- y diaminocarbonílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, ácidos mono- y diaminosulfónicos así como ácidos mono- y dihidroxifosfónicos o ácidos mono- y diaminofosfónicos y sus sales como ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, N-(2-aminoetil)- β -alanina, ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico, ácido etilendiamino-propil- o butilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamino- β -etilsulfónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, un producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, ejemplo 1) y sus sales alcalinas y/o de amonio; el aducto de bisulfito sódico a buteno-2-diol -1,4-polietersulfonato, el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO₃, descrito p.ej. en el documento DE-A 2 446 440 (página 5-9, fórmula I-III) así como unidades estructurales transformables en grupos catiónicos, como N-metil-dietanolamina, como componentes estructurales hidrófilos. Son compuestos hidrofilizantes iónicos o potencialmente iónicos preferidos aquellos que cuentan con grupos carboxi o carboxilato y/o sulfonato y/o amonio. Son compuestos iónicos especialmente preferidos aquellos que contienen los grupos carboxilo y/o sulfonato como grupos iónicos o potencialmente iónicos, como las sales de N-(2-aminoetil)- β -alanina, el ácido 2-(2-amino-etilamino)etanosulfónico o del producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, ejemplo 1) así como del ácido dimetilolpropiónico.

Como compuestos no iónicos hidrófilos pueden utilizarse compuestos con estructura poliéster, preferiblemente poliéteres basados en óxidos de alquíleno, que contengan al menos un grupo hidroxi o amino como grupos reactivos frente a isocianato.

Estos compuestos con estructura poliéster pueden ser por ejemplo polialquilenpolieteralcoholes monohidroxílicos que presentan, como media estadística, 5 a 70, preferiblemente 7 a 55, unidades de óxido de etileno, por molécula con al menos 30% en moles de óxido de etileno, como los que son accesibles de modo conocido por alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (p.ej. en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4^a edición, volumen 19, editorial Chemie, Weinheim pág. 31-38).

Son moléculas iniciadoras adecuadas por ejemplo monoalcoholes saturados como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isómeros, n-decanol, n-

ES 2 331 139 T3

- dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isómeros o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurílico, dietilenglicol-monoalquiléteres como por ejemplo dietilenglicol-monobutiléter, alcoholes insaturados como alcohol alifático, alcohol 1,1-dimetialfílico o alcohol oleico, alcoholes aromáticos como fenol, los cresoles o metoxifenoles isómeros, alcoholes aralífáticos como alcohol bencílico, alcohol anfísico o alcohol cinámico, monoaminas secundarias como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o diciclohexilamina así como aminas secundarias heterocíclicas como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol. Son moléculas iniciadoras preferidas monoalcoholes saturados. Con especial preferencia se utiliza como molécula iniciadora dietilenglicolmonobutiléter.
- Son óxidos de alquíleno adecuados para la reacción de alcoxilación en especial óxido de etíleno y óxido de propileno, que pueden utilizarse separados entre sí en secuencia discrecional o en mezcla en la reacción de alcoxilación, de modo que se obtengan poliéteres de bloque o copolímeros.
- Preferiblemente en el caso de los compuestos con estructura de poliéter se trata de poliéteres de poli(óxido de etíleno) o copoliéteres de poli(óxidos de alquíleno) cuyas unidades de óxido de alquíleno están constituidas por al menos 30% en moles, preferiblemente al menos 40% en moles, de unidades de óxido de etíleno.
- Con muy especial preferencia son copoliéteres de poli(óxidos de alquíleno) monofuncionales que presentan al menos 40% en moles de unidades de óxido de etíleno y como máximo 60% en moles de unidades de óxido de propileno.
- En especial en el uso de un agente hidrofilizante que contenga grupos iónicos debe comprobarse su influencia sobre la acción del catalizador D). Por este motivo son preferidos agentes hidrofilizantes no iónicos.
- Son por ejemplo compuestos adecuados del componente B), que pueden utilizarse solos o mezclados, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, mono(met)acrilato de poli(óxido de etíleno) (p.ej. PEA6 / PEM6; Laporte Performance Chemicals Ltd., UK), mono(met)acrilato de poli(óxido de propileno) (p.ej. PPA6, PPM5S; Laporte Performance Chemicals Ltd., UK), mono(met)acrilato de poli(óxido de alquíleno) (p.ej. PEM63P; Laporte Performance Chemicals Ltd., UK), mono(met)acrilatos de poli(ϵ -caprolactona) (p.ej. Tone M100[®] Dow, Schwalbach, DE), (met)acrilato de 2-hidroxipropilo), (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo, los mono-, di- o en tanto sean posibles acrilatos superiores hidroxifuncionales, como p.ej. di(met)acrilato de glicerina, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritrita o penta(met)acrilato de dipentaeritrita, que son accesibles por reacción de alcoholes polihidroxílicos dado el caso alcoxilados, como trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita, dipentaeritrita, dado el caso como mezcla de obtención técnica.
- Son igualmente adecuados como componente B) también alcoholes que se obtienen a partir de la reacción de ácidos que contienen dobles enlaces con compuestos epoxídicos que dado el caso contienen dobles enlaces, así p.ej. los productos de reacción de ácido (met)acrílico con (met)acrilato de glicidilo o bisfenol A-diglicidiléter.
- Además de esto pueden utilizarse igualmente alcoholes insaturados que se obtienen a partir de la reacción de anhídridos de ácido dado el caso insaturados con compuestos hidroxílicos y epoxídicos que dado el caso contienen grupos acrilato. Por ejemplo estos son productos de reacción de anhídrido maleico con (met)acrilato de 2-hidroxietilo y (met)acrilato de glicidilo.
- Son compuestos del componente B) especialmente preferidos acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, Tone M100[®] (Dow, Schwalbach, DE), mono(met)acrilato de poli(óxido de etíleno) (p.ej. PEA6/PEM6; Laporte Performance Chemicals Ltd., UK), mono(met)acrilato de poli(óxido de propileno) (p.ej. PPA6, PPM5S; Laporte Performance Chemicals Ltd., UK) así como los productos de reacción de ácido acrílico con metacrilato de glicidilo.
- El componente C) contiene uno o más compuestos que contienen grupos hidroxilo distintos de B), presentando al menos un compuesto una funcionalidad semejante de ≥ 2 . Los compuestos pueden ser monómeros y/o polímeros.
- Son mono-, di- o polioles adecuados de bajo peso molecular monoalcoholes, dioles o polioles alifáticos, aralífáticos o cicloalifáticos de cadena corta, es decir que contengan de 2 a 20 átomos de carbono. Son ejemplos de monoalcoholes metanol, etanol, los propanoles, butanoles, pentanoles isómeros, además diacetonaalcohol, alcoholes grasos o alcoholes fluorados, como los que p.ej. pueden obtenerse bajo el nombre de Zonyl[®] de la firma DuPont. Son ejemplos de dioles etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etyl-2-butil-propanodiol, trimetilpentanodiol, dioctanodioles isómeros de posición, 1,3-butilenglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano) hidrogenado, éster 2,2-dimetil-3-hidroxipropílico del ácido 2,2-dimetil-3-hidroxipropiónico. Son ejemplos de trioles adecuados trimetiloletano, trimetilolpropano o glicerina. Son ejemplos de polioles adecuados ditrimetilolpropano, pentaeritrita, dipentaeritrita y sorbita. Son preferidos los alcoholes 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol y trimetilolpropano.
- Son también adecuados polioles de mayor peso molecular como poliolésteres, polioléteres, (co)polímeros de (met)acrilato con funcionalidad hidroxi, poliuretanos con funcionalidad hidroxi o híbridos correspondientes (cf.Römpf Lexikon Chemie, pág. 465-466, 10^a edición 1998, editorial Georg-Thieme, Stuttgart).

ES 2 331 139 T3

En la preparación de los poliésteres con funcionalidad hidroxi pueden usarse en especial 6 grupos de constituyentes monómeros:

- 5 1. (Ciclo)alcanodioles como alcoholes dihidroxílicos con grupos hidroxilo unidos (ciclo)alifáticamente como los compuestos ya mencionados anteriormente como dioles de bajo peso molecular, además polietilen-, polipropilen- o polibutilenglicoles con un peso molecular M_n de 200 a 4000 g/mol, preferiblemente de 300 a 2000 g/mol, con especial preferencia de 450 a 1200 g/mol. Igualmente pueden utilizarse como dioles productos de reacción de los dioles anteriormente mencionados con ϵ -caprolactona u otras lactonas.
- 10 2. Alcoholes tri- y más que tri-hidroxílicos de un peso molecular M_n de 92 a 254 g/mol, como p.ej. glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, dipentaeritrita y sorbita, poliéteres iniciados sobre estos alcoholes, como p.ej. el producto de reacción de 1 mol de trimetilolpropano con 4 mol de óxido de etileno o alcoholes obtenidos por reacción con ϵ -caprolactona u otras lactonas.
- 15 3. Monoalcoholes como p.ej. etanol, 1- y 2-propanol, 1- y 2-butanol, 1-hexanol, 2-etilhexanol, ciclohexanol y alcohol bencílico.
- 20 4. Ácidos dicarboxílicos de un peso molecular M_n de 104 a 600 g/mol y/o sus anhídridos, como p.ej. ácido ftálico, anhídrido del ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido del ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido del ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, anhídrido del ácido maleico, ácido fumárico, ácido malónico, ácido succínico, anhídrido del ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido dodecanodoico, ácidos grasos diméricos hidrogenados.
- 25 5. Ácidos carboxílicos de mayor funcionalidad o sus anhídridos, como p.ej. ácido trimelítico y anhídrido del ácido trimelítico.
- 30 6. Ácidos monocarboxílicos, como p.ej. ácido benzoico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácidos grasos naturales y sintéticos.

30 Los poliésteres que contienen grupos hidroxilo adecuados contienen el producto de reacción de al menos un constituyente del grupo 1 ó 2 con al menos un constituyente del grupo 4 ó 5. También pueden utilizarse alternativamente los productos de reacción de alcoholes con lactonas anteriormente descritos. Los poliésteres que contienen grupos hidroxilo presentan pesos moleculares numéricos medios M_n de 500 a 10000 g/mol, preferiblemente de 800 a 3000 g/mol y un contenido de grupos hidroxilo de 1 a 20, preferiblemente de 3 a 15% en peso. Los poliésteres pueden utilizarse en substancia o en disolventes o diluyentes reactivos adecuados para el procedimiento conforme a la invención.

Además de los poliolésteres descritos son también adecuados compuestos dendrímeros o hiperramificados como los que pueden obtenerse por ejemplo a partir de pentaeritrita etoxilada y ácido dimetilolpropioníco.

40 Son poliolcarbonatos adecuados por ejemplo los que pueden obtenerse por métodos conocidos por reacción de los alcoholes anteriormente mencionados en los poliolésteres con carbonatos orgánicos como p.ej. carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo. Presentan habitualmente pesos moleculares numéricos medios de 500 a 5000 g/mol, preferiblemente de 750 a 2500 g/mol y funcionalidades hidroxilo de 1,5 a 3.

45 Son poliéteres adecuados por ejemplo los poliéteres de óxido de alquíleno iniciados sobre los mono-, di- o polioles de bajo peso molecular anteriormente indicados. Además poliéteres que pueden obtenerse por polimerización de tetrahidrofurano. Los poliéteres presentan pesos moleculares numéricos medios M_n de 400 a 2500 g/mol, preferiblemente de 400 a 2500 g/mol, en especial de 500 a 1200 g/mol y un contenido de grupos hidroxilo de 1 a 25, preferiblemente de 3 a 15% en peso.

55 En el documento WO 03/00812 en las páginas 8 a 16 están detalladamente descritos (co)polímeros de (met)acrilato y se remite a procedimientos de preparación adecuados, siendo adecuados conforme a la invención solamente aquellos (co)polímeros de (met)acrilato que presentan al menos un grupo hidroxilo. Los (co)polímeros de (met)acrilato presentan preferiblemente pesos moleculares numéricos medios M_n de 500 a 10000 g/mol, en especial de 1000 a 5000 g/mol y un contenido de grupos hidroxilo de 1 a 20, en especial de 3 a 15% en peso.

60 Con especial preferencia en el componente C) se utilizan uno o más compuestos seleccionados del grupo constituido por di- y trioles monómeros, poliéteres derivados de los mismos así como polilactonas de un peso molecular medio $M_n < 1000$ g/mol.

Como compuestos del componente de catalizador D) pueden utilizarse además de los fenolatos a utilizar conforme a la invención básicamente también los compuestos conocidos de por sí para el técnico en la materia para la catálisis de la reacción de grupos isocianato con grupos reactivos frente a isocianato solos o en mezclas discretionales entre sí.

65 A modo de ejemplo son de mencionar aquí aminas terciarias como trietilamina, piridina, metilpiridina, bencil-dimetilamina, N,N-endoetilenpipеразина, N-metil-piperidina, pentametildielen-triamina, N,N-dimetil-aminociclohexano, N,N'-dimetil-piperazina, 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano (DABCO) o sales metálicas como cloruro de hierro(III),

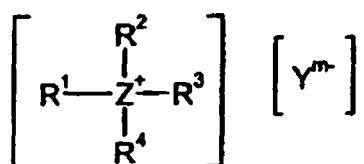
ES 2 331 139 T3

octato de estaño(II), etil-caproato de estaño(II), palmitato de estaño(II), dilaurato de dibutilestaño(IV), diacetato de dibutilestaño(IV) y glicolato de molibdeno o mezclas discretionales de tales catalizadores.

Se prefieren sin embargo en D) como catalizadores exclusivamente fenolatos o compuestos que contienen grupos fenolato.

Los compuestos que contienen grupos fenolato del componente D) corresponden preferiblemente a la fórmula general (I),

10



15

Fórmula (I)

en la que

20

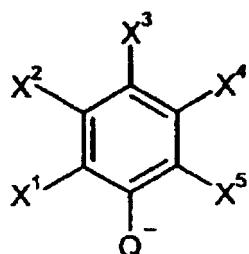
Z representa nitrógeno o fósforo,

25

R^1, R^2, R^3, R^4 son independientemente entre sí hidrógeno o restos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos con hasta 24 átomos de carbono, iguales o distintos, dado el caso insaturados, que llevan substituyentes o contienen heteroátomos y

Y es un resto fenolato de la fórmula general (II),

30



35

Fórmula (II)

40

en la que

Q representa oxígeno,

45

X^1, X^2, X^3, X^4, X^5 son independientemente entre sí substituyentes seleccionados del grupo compuesto por hidrógeno, halógeno, ciano, hidroxi, amina, éter, éster, tioéter, cetona, aldehído y carboxilato así como dado el caso restos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos con hasta 24 átomos de carbono, dado el caso insaturados, que llevan substituyentes o contienen heteroátomos y dado el caso partes de sistemas cíclicos o policíclicos.

50

Como compuestos que contienen grupos fenolato de fórmula (I) se utilizan con especial preferencia fenolatos de amonio y fosfonio, con muy especial preferencia fenolatos de tetraalquilamonio y fenolatos de tetraalquilfosfonio.

55

Son fenolatos especialmente preferidos a este respecto 4-(metoxicarbonil)-fenolato de tetrabutilamonio, 2-(metoxicarbonil)-fenolato de tetrabutilamonio, 4-formilfenolato de tetrabutilamonio, 4-nitrilfenolato de tetrabutilamonio, 4-(metoxicarbonil)-fenolato de tetrabutilfosfonio, 2-(metoxicarbonil)-fenolato de tetrabutilfosfonio, 4-formilfenolato de tetrabutilfosfonio, salicilato de tetrabutilamonio y/o salicilato de tetrabutilfosfonio.

60

Es también posible generar los fenolatos del componente D) anteriormente mencionados in situ durante el procedimiento. Utilizando los fenoles correspondientes y bases fuertes como hidróxido de tetrabutilamonio o hidróxido de tetrabutilfosfonio pueden generarse los fenolatos catalíticamente activos también durante el procedimiento.

65

Debe indicarse además sobre ello en este punto que también estabilizadores fenólicos del componente E) pueden reaccionar por reacción con bases dando fenolatos, que en el sentido del componente D) funcionan como catalizadores. A este respecto debe prestarse atención a que tales fenolatos al contrario que los fenoles correspondientes ya no poseen efecto estabilizador alguno. Además es de tener en cuenta que bases fuertes como hidróxido de tetrabutilamonio o hidróxido de tetrabutilfosfonio catalizan la formación de otros derivados de isocianato, en especial la trimerización.

ES 2 331 139 T3

También es posible poner los catalizadores D) conforme a métodos conocidos por el técnico en la materia sobre materiales de soporte y utilizarlos como catalizadores heterogéneos.

Los compuestos del componente de catalizador D) pueden ventajosamente disolverse en uno de los componentes que intervienen en el procedimiento o en una parte del mismo. En especial las sales fenolato que se utilizan conforme a la invención se disuelven generalmente bien en los compuestos hidroxi polares, de modo que D) puede dosificarse líquido disuelto en pequeñas cantidades de C) como solución concentrada.

En el procedimiento conforme a la invención el componente de catalizador D) se utiliza típicamente en cantidades de 0,001 - 5,0% en peso, preferiblemente de 0,01 - 2,0% en peso y con especial preferencia de 0,05 - 1,0% en peso, referidas al contenido de sólidos del producto del procedimiento.

Como constituyentes del componente E) pueden utilizarse en el procedimiento conforme a la invención por ejemplo también disolventes o diluyentes reactivos.

Los disolventes adecuados son inertes frente a los grupos funcionales presentes del producto del procedimiento desde el momento de la adición hasta el fin del procedimiento. Son adecuados p.ej. disolventes utilizados en la técnica de lacas como hidrocarburos, cetonas y ésteres, p.ej. tolueno, xileno, isoctano, acetona, butanona, metilisobutilcetona, acetato de etilo, acetato de butilo, tetrahidrofurano, N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida, no añadiéndose sin embargo preferiblemente ningún disolvente.

Como diluyente reactivo pueden contarse compuestos que en el endurecimiento por UV (co)polimerizan igualmente y por consiguiente se integran en la red polimérica. Si estos se ponen en contacto ya con los compuestos que contienen grupos NCO A), entonces deben ser inertes frente a grupos NCO. Si se añaden solo después de la reacción de A) con B), entonces no rige esta limitación. En P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres, págs. 237 - 285, por ejemplo, están descritos a modo de ejemplo reactivos diluyentes. Estos pueden ser ésteres del ácido acrílico o metacrílico, preferiblemente del ácido acrílico, con alcoholes mono- o polifuncionales. Como alcoholes son adecuados por ejemplo los butanoles, pentanoles, hexanoles, heptanoles, octanoles, nonanoles y decanoles isómeros, además alcoholes cicloalifáticos como isobornilo, ciclohexanol y ciclohexanoles alquilados, diciclopentanol, alcoholes arilalifáticos como fenoxietanol y nonilfeniletanol, así como alcoholes tetrahidrofuránicos. Además, pueden utilizarse derivados alcoxilados de estos alcoholes. Son alcoholes dihidroxílicos adecuados por ejemplo alcoholes como etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, los butanodioles isómeros, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2-etilhexanodiol y tripropilenglicol o también derivados alcoxilados de estos alcoholes. Son alcoholes dihidroxílicos preferidos 1,6-hexanodiol, dipropilenglicol y tripropilenglicol. Son alcoholes trihidroxílicos adecuados glicerina o trimetilolpropano o sus derivados alcoxilados. Son alcoholes tetrahidroxílicos pentaeritrita o sus derivados alcoxilados.

Los aglutinantes conforme a la invención deben estabilizarse frente a la polimerización prematura. Por consiguiente se añade como constituyente del componente E) antes y/o durante la reacción de los componentes A)-D) preferiblemente estabilizadores fenólicos que inhiben la polimerización. Se utilizan a este respecto fenoles como para-metoxifenol, 2,5-di-terc-butilhidroquinona o 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol. Son también adecuados para la estabilización compuestos de N-oxilo, como p.ej. N-óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) o sus derivados. Igualmente los estabilizadores pueden incorporarse también químicamente en el aglutinante, a este respecto son adecuados compuestos de las clases anteriormente mencionadas en especial si aún llevan grupos alcohol alifático o grupos amina primaria o secundaria libres y por consiguiente pueden unirse químicamente a través de grupos uretano o urea a compuestos del componente A). Para ello es especialmente adecuado el N-óxido de 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidina. Son preferidos como estabilizadores fenólicos en especial el para-metoxifenol y/o el 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol.

Otros estabilizadores, como p.ej. compuestos de la clase de los HALS (HALS = hindered amine light stabilizers, fotoestabilizadores amina impidiendo) se utilizan por el contrario menos preferiblemente en E), pues notoriamente no hacen posible una estabilización tan efectiva y más bien pueden conducir a una "perniciosa" polimerización radical de grupos insaturados.

Para la estabilización de la mezcla de reacción, en especial de los grupos insaturados frente a una polimerización prematura, puede conducirse un gas que contenga oxígeno, preferiblemente aire, a y/o a través de la mezcla de reacción. Es preferido que el gas posea una proporción de humedad lo mas pequeña posible para evitar reacciones no deseadas en presencia de grupos isocianato libres.

Por regla general durante la preparación del aglutinante conforme a la invención se añade un estabilizador y finalmente para conseguir una estabilidad prolongada se estabiliza después por otra parte con un estabilizador fenólico y dado el caso se satura con aire el producto de reacción.

En el procedimiento conforme a la invención se utiliza el componente estabilizador típicamente en cantidades de 0,001 - 5,0% en peso, preferiblemente de 0,01 - 2,0% en peso y con especial preferencia de 0,05 - 1,0% en peso, referidas al contenido de sólidos del producto del procedimiento.

ES 2 331 139 T3

El procedimiento conforme a la invención se lleva a cabo en una secuencia en la que primero se lleva a cabo A) con B) hasta la total reacción de los grupos NCO. El producto intermedio que se forma puede dado el caso almacenarse y/o transportarse. Sigue entonces la reacción de los grupos uretdiona con el componente C).

5 La relación de grupos NCO en A) y grupos reactivos frente a NCO en B) asciende a 1:1 a 1:1,5, preferiblemente a 1:1 a 1:1,2, en especial a 1:1. La relación de grupos uretdiona en A) a grupos hidroxilo en C) asciende a 1:0,4 a 1:6, preferiblemente a 1:0,9 a 1:2, en especial a 1:0,9 a 1:2. Es esencial además que la suma de los grupos NCO y los grupos uretdiona en A) sobrepase la de los grupos reactivos frente a grupos NCO y frente a grupos uretdiona en B).

10 Según las relaciones escogidas de los componentes A)-C) se obtienen productos del procedimiento que o bien están libres de grupos reactivos frente a isocianato, como grupos OH, o bien los contienen todavía.

15 El procedimiento conforme a la invención se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas de 20 a 100°C, con especial preferencia de 40 a 90°C. En especial la reacción de los grupos uretdiona con los grupos hidroxilo se lleva a cabo a 60 a 90°C.

La viscosidad de los aglutinantes que pueden obtenerse conforme a la invención depende en especial de la funcionalidad, el peso molecular y la naturaleza química del componente C) utilizado así como de las relaciones estequiométricas utilizadas. Si se utilizan por ejemplo los di- o trioles monómeros preferidos así como poliéteres y/o polilactonas derivados de los mismos de un peso molecular medio inferior a 1000 g/mol, entonces resultan preferiblemente aglutinantes de una viscosidad a 23°C inferior a 100.000 mPas, con especial preferencia inferior a 75.000 mPas, con muy especial preferencia inferior a 40.000 mPas. El peso molecular numérico medio asciende preferiblemente a 500 a 5000, en especial a 800 a 2000 g/mol.

25 Carece de importancia que el procedimiento conforme a la invención se lleve a cabo de modo continuo, p.ej. en un mezclador estático, o discontinuo, p.ej. en un reactor agitado.

30 Preferiblemente el procedimiento conforme a la invención se lleva a cabo en un reactor agitado, siendo discrecional la secuencia de la adición de los componentes A) y B) en el primer paso del procedimiento y la del producto intermedio de A) y B) con C) en el segundo paso del procedimiento. La adición de los estabilizadores contenidos en E) se realiza preferiblemente antes de que el componente B) se someta a una carga térmica. Las otras partes del componente E) pueden añadirse en un momento discrecional. Los compuestos fenolato de D) se añaden preferiblemente solo tras la preparación del producto intermedio de A) y B).

35 El transcurso de la reacción puede seguirse mediante aparatos de medición adecuados instalados en el recipiente de reacción y/o mediante análisis de muestras tomadas. Procedimientos adecuados son conocidos por el técnico en la materia. Se trata por ejemplo de mediciones de la viscosidad, mediciones del índice de refracción, del contenido de OH, cromatografía de gases (CG), espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia infrarroja (IR) y espectroscopia infrarroja próxima (NIR). Es preferido el control por IR sobre grupos NCO libres dado el caso presentes (para grupos NCO alifáticos, banda a aprox. $\nu = 2272 \text{ cm}^{-1}$) así como en especial sobre grupos uretdiona (p.ej. banda para uretdionas de base hexametilendiisocianato a aprox. $\nu = 1761 \text{ cm}^{-1}$) y análisis por CG sobre compuestos de B) y C) sin reaccionar. Es posible no llevar a cabo completamente la reacción de los grupos uretdiona con los grupos hidroxilo, sino interrumpirla al alcanzar una determinada transformación. Otra reacción (perniciosa) puede ser impedida por adición de agentes ácidos como los que son conocidos por el técnico en la materia por ejemplo para la estabilización de grupos isocianato. En especial se consideran ácidos o derivados de ácido, p.ej. cloruro de benzoílo, cloruro de ftaloílo, ácido fosfinoso, fosfonoso y/o fosforoso, ácido fosfínico, fosfónico y/o fosfórico así como los ésteres de ácido de los últimos 6 tipos de ácidos mencionados, ácido sulfúrico y sus ésteres de ácido y/o ácidos sulfónicos.

50 Los aglutinantes conforme a la invención pueden utilizarse para la elaboración de recubrimientos y lacas así como adhesivos, tintas de impresión, resinas de moldeo, masas dentales, aprestos, substancias fotoendurecibles, sistemas de estereolitografía, resinas para materiales compuestos y masas de obturación. En el caso del pegado o la obturación es sin embargo condición previa que en el endurecimiento por radiación UV al menos uno de los dos substratos a pegar o a obturar entre sí debe ser permeable para la radiación UV, es decir, por regla general transparente. En la radiación de electrones es de considerar una suficiente permeabilidad a los electrones. Es preferido el uso en lacas y recubrimientos.

Son otro objeto de la invención agentes de recubrimiento que contienen

- 60 a) uno o más aglutinantes obtenibles conforme a la invención,
- b) dado el caso uno o más poliisocianatos con grupos isocianato libres o bloqueados, que dado el caso contienen grupos que bajo el efecto de radiación actínica reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados,
- c) dado el caso otros compuestos distintos de los de a) que presentan grupos que bajo el efecto de radiación actínica reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados y dado el caso grupos reactivos frente a grupos NCO,

ES 2 331 139 T3

- d) dado el caso uno o más compuestos que reaccionan con isocianatos, que contienen hidrógeno activo, que carecen de grupos que bajo el efecto de radiación actínica reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados,
- 5 e) iniciadores,
- f) dado el caso coadyuvantes y aditivos.

Los poliisocianatos b) son di- o poliisocianatos aromáticos, aralífáticos, alifáticos o cicloalifáticos. Pueden utilizarse también mezclas de tales di- o poliisocianatos. Son ejemplos de di- o poliisocianatos adecuados butilendiisocianato, hexametilendisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiisocianato, los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isómeros o sus mezclas con contenidos de isómeros discretionales, isocianatometil-1,8-octanodiisocianato, 1,4-ciclohexilendiisocianato, los ciclohexanodimetilendiisocianatos isómeros, 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluilendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, 2,4'- o 4,4'-difenilmethanodiisocianato, 15 trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato o sus derivados con estructura de uretano, urea, carbodiimida, acilurea, isocianurato, alofanato, biuret, oxadiazintriona, uretdiona, iminoxadiazindiona y mezclas de los mismos. Son preferidos poliisocianatos basados en diisocianatos oligomerizados y/o derivatizados que se han liberado mediante procedimientos adecuados del diisocianato en exceso, en especial los del hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato y de los bis 20 (4,4'-isocianatociclohexil)metanos isómeros así como de sus mezclas. Son especialmente preferidos los isocianuratos e iminoxadiazindionas del HDI oligómeros y sus mezclas así como los isocianuratos del IPDI oligómeros.

Dado el caso también es posible utilizar los isocianatos anteriormente mencionados bloqueados con los compuestos conocidos por el técnico en la materia de la tecnología de recubrimientos. Como ejemplo de agentes de bloqueo son de mencionar: alcoholes, lactamas, oximas, ésteres malónicos, acetoacetatos de alquilo, triazoles, fenoles, imidazoles, 25 pirazoles así como aminas, como p.ej. butanonaoxima, diisopropilamina, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol, malonato de dietilo, acetoacetato de etilo, acetonaoxima, 3,5-dimetilpirazol, ϵ -caprolactona, N-terc-butil-bencilamina, ciclopantanonacarboxietiléster o mezclas discretionales de estos agentes de bloqueo.

Los poliisocianatos b) pueden contener dado el caso uno o más grupos funcionales que bajo la acción de radiación 30 actínica reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados. Estos grupos pueden prepararse por reacción de los compuestos insaturados y reactivos frente a isocianato mencionados en B), incluidos los intervalos de preferencia, con poliisocianatos saturados conforme a métodos conocidos de por sí. Tales uretanoacrilatos que contienen NCO pueden obtenerse comercialmente de Bayer AG, Leverkusen, DE como Roskydal® UA VP LS 2337, Roskydal® UA VP LS 2396 o Roskydal® UA XP 2510.

Como compuestos del componente c) pueden utilizarse polímeros como poliacrilatos, poliuretanos, polisiloxanos, 35 poliésteres, policarbonatos, poliéteres, que contienen grupos que por la acción de radiación actínica reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados. Tales grupos son derivados de ácidos carboxílicos α,β -insaturados como acrilatos, metacrilatos, maleatos, fumaratos, maleimidas, acrilamidas, además viniléter, propeniléter, aliléter y compuestos que contienen unidades diciclopentadienilo. Son preferidos acrilatos y metacrilatos. Los ejemplos comprenden los diluyentes reactivos conocidos en la tecnología del endurecimiento por radiación y descritos a modo de ejemplo en E) (cf. Römpf Lexikon Chemie, pág. 491, 10^a edición, 1998, editorial Georg-Thieme, Stuttgart) o los aglutinantes conocidos en la tecnología del endurecimiento por radiación, como polieteracrilatos, poliesteracrilatos, uretanoacrilatos, epoxiacrilatos, melaminacrilatos, siliconacrilatos, policarbonatoacrilatos y poliacrilatos 45 acrilados, que dado el caso presentan grupos reactivos frente a isocianato, en especial grupos hidroxilo.

Son compuestos d) adecuados por ejemplo los compuestos hidroxifuncionales monómeros o polímeros descritos en C) además de también agua, que, dado el caso también en forma de humedad, solo se pone en contacto con los demás 50 constituyentes tras el recubrimiento. Además pueden utilizarse compuestos con funcionalidad NH como poliéteres terminados en amina, poliaminas, aspartatos.

Como iniciadores del componente e) para una polimerización por radicales pueden utilizarse iniciadores activables por radiación y/o térmicamente. A este respecto son preferidos fotoiniciadores que se activan por luz UV o visible. Los fotoiniciadores son compuestos conocidos de por sí distribuidos comercialmente, distinguiéndose entre iniciadores 55 unimoleculares (de tipo I) y bimoleculares (de tipo II). Son sistemas (de tipo I) adecuados compuestos cetónicos aromáticos, p.ej. benzofenonas, en combinación con aminas terciarias, alquilbenzofenonas, 4,4'-bis(dimetilamino) benzofenona (cetona de Michlers), antrona y benzofenonas halogenadas o mezclas de los tipos mencionados. Además son adecuados iniciadores (de tipo II) como benzoína y sus derivados, bencilcetales, óxidos de acilfosfina, p.ej. óxido de 2,4,6-trimetil-benzoíl-difenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, ésteres del ácido fenilgioxílico, canfoquinona, α -60 aminoalquilfenonas, α,α -dialcoxiacetofenonas y α -hidroxialquilfenonas.

Los iniciadores, que se utilizan en cantidades entre 0,1 y 10% en peso, preferiblemente de 0,1 a 5% en peso, referidas al peso del aglutinante de lacas, pueden utilizarse como substancia única o, debido a efectos sinérgicos 65 frecuentemente ventajosos, también en combinación entre sí.

Si se utilizan haces de electrones en lugar de radiación UV entonces no se necesita iniciador alguno. La radiación de electrones, como es sabido por el técnico en la materia, se genera mediante emisión térmica y se acelera mediante una diferencia de potencial. Los electrones de alta energía atraviesan entonces una lámina de titanio y se desvían hacia

ES 2 331 139 T3

el aglutinante que se va a endurecer. Los principios generales del endurecimiento por radiación de electrones están descritos en detalle en "Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Ink & Paints", vol. 1, P.K.T. Oldring (Ed.), SITA Technology, Londres, Inglaterra, págs. 101-157, 1991.

5 En el caso de un endurecimiento térmico de los dobles enlaces activados, este puede realizarse también por adición de formadores de radicales que se descomponen térmicamente. Son adecuados, como es sabido por el técnico en la materia, p.ej. compuestos peroxi como dialcoxicarbonatos como p.ej. peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilclclohexilo), peróxidos de dialquilo como p.ej. peróxido de dilaurilo, perésteres de ácidos aromáticos o alifáticos como p.ej. perbenzoato de terc-butilo o peroxy-2-etilhexanoato de terc-amilo, peróxidos inorgánicos como p.ej. peroxodisulfato amónico, peroxodisulfato potásico, peróxidos orgánicos como p.ej. 2,2-bis(terc-butilperoxi)butano, peróxido de dicumilo, hidroperóxido de terc-butilo o también compuestos azoicos como 2,2'-azobis[N-(2-propenil)-2-metilpropionamida], 1-[(ciano-1-metiletil)azo]formamida, 2,2'-azobis(N-butil-2-metilpropionamida), 2,2'-azobis(N-ciclohexil-2-metilpropionamida), 2,2'-azobis{2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamida}, 2,2'-azobis{2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamida}, 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroxi-metil)-2-hidroxietil]propionamida}. Son también posibles 1,2-difeniletanos altamente substituidos (benzopinacoles), como p.ej. 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano, 1,1,2,2-tetrafenil-ethanodiol-1,2 o también sus derivados sililados.

También es posible utilizar una combinación de iniciadores activables por luz UV y térmicamente.

20 A los coadyuvantes y aditivos del componente f) pertenecen disolventes del tipo mencionado anteriormente en E).

Además, en f), para aumentar la estabilidad a la intemperie de la capa de laca endurecida, están contenidos también absorbentes de UV y/o estabilizadores HALS. Es preferida la combinación. Los primeros deben tener un intervalo de absorción de 390 nm como máximo, como tipos de trifeniltriazina (p.ej. Tinuvin® 400 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim,DE)), benzotriazoles como Tinuvin® 622 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim,DE) o dianilidas del ácido oxálico (p.ej. Sanduvor® 3206 (Clariant, Muttenz, CH)) y se añaden en 0,5 - 3,5% en peso referido a resina sólida. Los estabilizadores HALS adecuados pueden obtenerse comercialmente (Tinuvin® 292 o Tinuvin® 123 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim,DE) o Sanduvor® 3258 (Clariant, Muttenz, CH). Son cantidades preferidas 0,5-2,5% en peso referidas a resina sólida.

30 Igualmente en f) pueden estar contenidos pigmentos, colorantes, cargas, aditivos de nivelación y desaireación.

Además de esto en f) pueden estar contenidos en tanto sean precisos los catalizadores conocidos de la química de los poliuretanos para la aceleración de la reacción NCO/OH. Estos son p.ej. sales de estaño o cinc o compuestos orgánicos de estaño, jabones de estaño y/o cinc como p.ej. octoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño, aminas terciarias como p.ej. diazabiciclo[2,2,2]octano (DABCO), compuestos de bismuto, circonio o molibdeno.

40 La aplicación de los agentes de recubrimiento conforme a la invención sobre el material a recubrir se realiza con los métodos habituales y conocidos en la tecnología de recubrimientos como pulverización, rasqueteado, rodillos, vertido, inmersión, proyección, extensión o rociado o por técnicas de impresión como serigrafía, huecograbado, flexografía o impresión offset así como por métodos de transferencia.

Son substratos adecuados por ejemplo madera, metal, en especial también metal como se utiliza en las aplicaciones del llamado lacado de alambre, de banda en rollo, de botes o de recipientes, además plástico también en forma de láminas, en especial de ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM, y UP (abreviaturas conforme a la norma DIN 7728T1), papel, cuero, textiles, fieltro, vidrio, madera, materiales derivados de la madera, corcho, substratos unidos inorgánicamente como tableros de madera y placas de fibrocemento, 50 grupos constructivos electrónicos o substratos minerales. Pueden lacarse también substratos compuestos por materiales distintos de los anteriormente mencionados, o substratos ya recubiertos como vehículos, aviones o barcos así como sus partes, en especial carrocerías o piezas de montaje. También es posible aplicar los agentes de recubrimiento solo temporalmente sobre un substrato, endurecerlos entonces parcial o totalmente y dado el caso desprenderlos de nuevo, para p.ej. fabricar láminas.

55 Para el endurecimiento pueden p.ej. eliminarse total o parcialmente los disolventes contenidos por aireación.

A continuación o al mismo tiempo pueden llevarse a cabo el o los procesos de endurecimiento térmicos dado el caso necesarios y los fotoquímicos sucesivamente o simultáneamente.

60 En caso necesario el endurecimiento térmico puede realizarse a temperatura ambiente pero también a temperatura elevada, preferiblemente a 40 a 160°C, preferiblemente a 60 a 130°C, con especial preferencia a 80 a 110°C.

En caso de uso de fotoiniciadores en e) el endurecimiento por radiación se realiza preferiblemente por acción 65 de radiación de alta energía, es decir radiación UV o luz natural, p.ej. luz de la longitud de onda de 200 a 700 nm o por irradiación con electrones de alta energía (radiación de electrones, de 150 a 300 keV). Como fuentes de radiación para luz o luz UV sirven por ejemplo lámparas de vapor de mercurio de alta y media presión, pudiendo estar modificado el vapor de mercurio por dopado con otros elementos como galio o hierro. Son igualmente posibles láser,

ES 2 331 139 T3

lámparas pulsadas (conocidas bajo la denominación de lámparas de destello de UV), lámparas halógenas o lámparas de excímero. Las lámparas, debido al tipo de construcción o por la utilización de filtros y/o reflectores especiales, pueden estar equipadas de modo que se impida la salida de una parte del espectro UV. Por ejemplo puede, p.ej. por motivos de higiene laboral, filtrarse la radiación correspondiente al UV-C o UV-C y UV-B. Las lámparas pueden estar instaladas fijas en su sitio de modo que el material a irradiar pase por delante de la fuente de radiación mediante un dispositivo mecánico o las lámparas pueden ser móviles y el material a irradiar no cambia de sitio durante el endurecimiento. La dosis de radiación habitualmente necesaria para la reticulación en el endurecimiento por UV se encuentra en el intervalo de 80 a 5000 mJ/cm².

10 La irradiación puede llevarse a cabo dado el caso también con exclusión de oxígeno, p.ej. bajo atmósfera de gas inerte o reducida en oxígeno. Como gases inertes son adecuados preferiblemente nitrógeno, dióxido de carbono, gases nobles o gases de combustión. Además la irradiación puede realizarse cubriendo el recubrimiento con medios transparentes para la radiación. Son ejemplos para ello p.ej. láminas de plástico, vidrio o líquidos como agua.

15 Según la dosis de radiación y las condiciones de endurecimiento deben variarse el tipo y la concentración del iniciador dado el caso utilizado del modo conocido por el técnico en la materia.

20 Con especial preferencia para el endurecimiento se utilizan lámparas de alta presión de mercurio en instalaciones estacionarias. Los fotoiniciadores se utilizan entonces en concentraciones de 0,1 a 10% en peso, con especial preferencia de 0,2 a 3,0% en peso, referidas a la materia sólida del recubrimiento. Para el endurecimiento de estos recubrimientos se utiliza preferiblemente una dosis de 200 a 3000 mJ/cm² medida en el intervalo de longitudes de onda de 200 a 600 nm.

25 En el caso de usar iniciadores térmicamente activables en e) por elevación de la temperatura. La energía térmica puede aportarse en este caso al recubrimiento por radiación, conducción térmica y/o convección, utilizándose habitualmente las lámparas de infrarrojo, de infrarrojo próximo y/o hornos usuales en la tecnología de recubrimientos.

30 Los espesores de capa aplicados (antes del endurecimiento) se encuentran típicamente entre 0,5 y 5000 µm, preferiblemente entre 5 y 1000 µm, con especial preferencia entre 15 y 200 µm. En el caso de usar disolventes estos se eliminan después de la aplicación y antes del endurecimiento por los métodos usuales.

Ejemplos

35 Todos los datos porcentuales se refieren en tanto no se indique otra cosa a porcentaje en peso.

La determinación de los contenidos de NCO en % se efectuó por retrovaloración con ácido clorhídrico 0,1 mol/l tras reacción con butilamina, fundamento norma DIN EN ISO 11909.

40 Las mediciones de viscosidad se llevaron a cabo con un viscosímetro de placa cónica (SM-KP), Viskolab LC3/ISO de la firma Paar Physica, Ostfeldern, DE conforme a la norma ISO/DIS 3219:1990.

La espectroscopia infrarroja se realizó en películas de líquido aplicadas entre placas de cloruro sódico en un aparato modelo 157 de Perkin Elmer, Überlingen, DE.

45 El contenido de monómeros residuales o de componentes de síntesis volátiles se analizó mediante CG (método con tetradecano como patrón interno, temperatura del horno 110°C, temperatura del inyector 150°C, gas portador helio, aparato: 6890 N, Agilent, Waldbronn, DE, columna: Restek RT 50, 30 m, 0,32 mm de diámetro interno, espesor de película 0,25 µm).

50 La determinación de la materia sólida se realizó conforme a la norma DIN 53216/1 borrador 4/89, ISO 3251.

La temperatura ambiente reinante en el momento de la ejecución del ensayo de 23°C se designa como TA.

55 Desmodur® N 3400: Poliisocianato de HDI que contiene predominantemente estructura de uretdiona, viscosidad 185 mPas/23°C, contenido de NCO 21,4%, producto comercial de Bayer AG, Leverkusen, DE

Desmopan® Z: Dilaurato de dibutilestaño (DBTL), producto comercial de Bayer AG, Leverkusen, DE

Darocur® 1173: Fotoiniciador, producto comercial de Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE

60 Desmophen® 850: Poliéster lineal que contiene grupos hidroxilo, exento de disolventes, contenido de hidroxilo 8,5%, peso equivalente 200 g/eq., viscosidad (en dilución con acetato de metoxipropilo al 75% de contenido de sólidos) 850 mPas a 23°C.

65 El ejemplo 1 describe la preparación de un fenolato catalíticamente activo adecuado que se utilizó en los ejemplos 2 - 6 conforme a la invención.

Ejemplo 1

Salicilato de tetrabutilaminio

- 5 En un matraz de vidrio con refrigerante de reflujo, baño de aceite caliente, agitador mecánico y termómetro interior se dispusieron 35,90 g de éster etílico del ácido salicílico y 282,13 g de agua y se agitó bien. A continuación se añadieron 139,98 g de hidróxido de tetrabutilamonio (al 40% en agua) y se calentó a 60°C. La mezcla de reacción se agitó una hora a 60°C (el contenido del matraz se volvió transparente). Entonces se enfrió la mezcla de reacción y se eliminó el agua por destilación a vacío, 2,0 kPa, a 30-45°C. El residuo se suspendió en 200 ml de tolueno a 60°C.
- 10 A continuación se destiló nuevamente. El residuo se cristalizó en 50 ml de acetato de etilo. El producto se separó por filtración, se lavó con acetato de etilo y se secó en estufa de secado a vacío a 80°C y 1,0 kPa. Se obtuvo un sólido blanco con un punto de fusión de 93°C.

Ejemplo 2

15 *Aglutinante que contiene alofanato conforme a la invención*

- En un matraz de tres bocas con refrigerante de reflujo, agitador, embudo de goteo y conducción de aire (6 l/h) se dispusieron 47,02 g de Desmodur® N3400, 0,10 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y 0,001 g de Desmopapid® Z a TA y entonces se calentó a 60°C. Se añadieron gota a gota lentamente 28,00 g de acrilato de 2-hidroxietilo, alcanzándose una temperatura máxima de 70°C. Después de esto la mezcla de reacción se mantuvo a 70°C hasta que el contenido de NCO fue < 0,1%. A continuación se añadieron 20,00 g de acetato de butilo así como 4,42 g de trimetilolpropano y se disolvieron en la mezcla de reacción. Se añadieron 0,41 g del catalizador conforme al ejemplo 1. La mezcla de reacción se calentó y se mantuvo a 80°C hasta que en el espectro IR a $\nu = 1768 \text{ cm}^{-1}$ tras 5,5 h solo era detectable una señal muy débil de grupos uretdiona. Se obtuvo un producto transparente con una viscosidad de 8700 mPas/23°C con un contenido de sólidos de 81,8% y un contenido de NCO de 0%.

Los ejemplos 3 - 6 se llevaron a cabo análogamente al ejemplo 2. Se utilizaron a este respecto las cantidades en [g] expuestas en la siguiente Tabla.

30

Ejemplo	2	3	4	5	6
Desmodur® N3440	47,02	45,93	43,89	41,78	20,12
Acrilato de 2-hidroxietilo	28,00	27,35	26,14	24,88	11,45
Acetato de butilo	20,00	20,00	20,00	20,00	20,92
Trimetilolpropano	4,42	6,16	-	-	-
Trimetilolpropano etoxilado *	-	-	9,42	12,79	-
Desmophen® 850	-	-	-	-	51,10
Catalizador ej. 1	0,41	0,41	0,41	0,41	0,76
Tiempo de reacción tras adición catalizador ej. 1	5,5 h	2,0 h	13,0 h	4,0 h	15,0 h
Contenido de sólidos	81,8	81,1	81,3	80,6	81,9
Viscosidad a 23°C	8700	4180	5350	2250	2350

55 *) Poliéster iniciado sobre trimetilolpropano etoxilado como media 4 veces

(índice de hidroxilo 550, viscosidad dinámica 505 mPa.s a 23°C)

60

Ejemplo comparativo 1 y 2

Ensayo de la preparación de un aglutinante que contiene alofanato

- 65 Se comprueba la idoneidad de los catalizadores descritos en el documento US-A 2003 01 537 13 para la reticulación de lacas en polvo a partir de endurecedores que contienen grupos uretdiona y compuestos hidroxílicos poliméricos sin dobles enlaces activados:

ES 2 331 139 T3

Ejemplo comparativo C1: Se repitió el ejemplo 2 con la diferencia de que aquí en lugar del catalizador del ejemplo 1 se utilizó la misma cantidad molar de hidróxido de tetrabutilamonio.

Ejemplo comparativo C2: Se repitió el ejemplo 2 con la diferencia de que aquí en lugar del catalizador del ejemplo 5 1 se utilizó la misma cantidad molar de fluoruro de tetrabutilamonio.

Ejemplo	2	C1	C2
Tiempo de reacción tras la adición del catalizador	5,5 h	2,5 h	2,0 h
Evaluación visual	transparente	fuerte turbiedad	fuerte turbiedad
Contenido de sólidos [%]	81,8	81,7	82,2
Viscosidad [mPa.s] a 23°C	8700	12000	16000

La comparación muestra que los productos conforme al ejemplo comparativo C1 y C2 presentan mayores viscosidades y debido a la manifiesta turbiedad que se presenta no pueden utilizarse como agentes de recubrimiento.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de aglutinantes que contienen grupos alofanato que presentan grupos que
 5 bajo la acción de radiación actínica reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados y dado
 el caso también grupos reactivos frente a NCO, en el que se hacen reaccionar
- A) uno o más compuestos que contienen grupos uretdiona y con funcionalidad NCO primeramente con
 - 10 B) uno o más compuestos que presentan grupos reactivos frente a isocianatos y grupos que bajo la acción de
 radiación actínica reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados, y después
 - C) con uno o más compuestos que contienen grupos hidroxilo distintos de B), presentando al menos uno de
 estos compuestos una funcionalidad OH de > 2,
 - 15 D) en presencia de uno o más compuestos que contienen grupos fenolato como catalizadores y
 - E) opcionalmente coadyuvantes y aditivos
- 20 transcurriendo la reacción con compuestos del componente C) al menos parcialmente con formación de grupos
 alofanato.
2. Procedimiento para la preparación de aglutinantes que contienen grupos alofanato conforme a la reivindicación
 25 1, **caracterizado** porque los compuestos que contienen grupos uretdiona del componente A) se basan en hexametilen-
 diisocianato.
3. Procedimiento para la preparación de aglutinantes que contienen grupos alofanato conforme a la reivindicación 1
 ó 2, **caracterizado** porque en el componente B) se utilizan acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acri-
 30 lato de 4-hidroxibutilo, mono(met)acrilato de polí(óxido de etileno), mono(met)acrilato de polí(óxido de propileno)
 y/o los productos de reacción de ácido acrílico con metacrilato de glicidilo.
4. Procedimiento para la preparación de aglutinantes que contienen grupos alofanato conforme a alguna de las
 35 reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque en el componente C) se utilizan uno o más compuestos seleccionados
 del grupo compuesto por di- y trioles monómeros, poliéteres derivados de los mismos así como polilactonas de un
 peso molecular medio $M_n < 1000$ g/mol,
5. Procedimiento para la preparación de aglutinantes que contienen grupos alofanato conforme a alguna de las
 40 reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque en el componente D) se utiliza como catalizador 4-(metoxicarbonil)
 fenolato de tetrabutilamonio, 2-(metoxicarbonil)fenolato de tetrabutilamonio, 4-formilfenolato de tetrabutilamonio,
 4-nitrilfenolato de tetrabutilamonio, 4-(metoxicarbonil)fenolato de tetrabutilfosfonio, 2-(metoxicarbonil)fenolato de
 45 tetrabutilfosfonio, 4-formilfenolato de tetrabutilfosfonio, salicilato de tetrabutilamonio y/o salicilato de tetrabutilfos-
 fonio.
6. Procedimiento para la preparación de aglutinantes que contienen grupos alofanato conforme a alguna de las
 50 reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque las temperaturas del procedimiento ascienden a 20 a 100°C.
7. Aglutinantes que contienen grupos alofanato con grupos activados que bajo la acción de radiación actínica
 55 reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados que pueden obtenerse conforme a alguna
 de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Agentes de recubrimiento que contienen
- a) uno o más aglutinantes que contienen grupos alofanato conforme a la reivindicación 7,
 - b) dado el caso uno o más poliisocianatos con grupos isocianato libres o bloqueados, que dado el caso contie-
 nen grupos que bajo el efecto de radiación actínica reaccionan con polimerización con compuestos etilén-
 60 icamente insaturados,
 - c) dado el caso otros compuestos distintos de los de a) que presentan grupos que bajo el efecto de radiación
 actínica reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados y dado el caso grupos
 reactivos frente a grupos NCO,
 - d) dado el caso uno o más compuestos que reaccionan con isocianatos, que contienen hidrógeno activo, que
 carecen de grupos que bajo el efecto de radiación actínica reaccionan con polimerización con compuestos
 etilénicamente insaturados,

ES 2 331 139 T3

- e) iniciadores,
 - f) dado el caso coadyuvantes y aditivos.
- 5 9. Substratos recubiertos con recubrimientos que pueden obtenerse a partir de aglutinantes que contienen grupos alofanato conforme a la reivindicación 7.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65