



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 323 239**

51 Int. Cl.:

C08G 18/67 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04014548 .4**

96 Fecha de presentación : **22.06.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1493764**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.01.2005**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación exenta de disolventes de poliuretanos etilénicamente insaturados.**

30 Prioridad: **03.07.2003 DE 103 30 029**
14.07.2003 DE 103 31 672

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.07.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.07.2009

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

72 Inventor/es: **Weikard, Jan;**
Fäcke, Thomas;
Sanders, Josef y
Wamprecht, Christian

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 323 239 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

Procedimiento para la fabricación exenta de disolventes de poliuretanos etilénicamente insaturados.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación exenta de disolventes de poliuretanos etilénicamente insaturados.

Los poliuretanos etilénicamente insaturados se usan, por ejemplo, como materia prima para la producción de agentes de recubrimiento en forma de polvo que se endurecen bajo la influencia de radiación actínica.

10 El documento DE-A 19.947.522 da a conocer poliuretanos polimerizables basados en diisocianatos lineales y su uso. La fabricación de estos compuestos se realiza en tres etapas. En una primera etapa, se hace reaccionar un compuesto olefinicamente insaturado con un grupo reactivo con isocianato con un exceso de diisocianato. A continuación, se separa el exceso de diisocianato mediante destilación y se hace reaccionar con otro compuesto difuncional reactivo con isocianato. Se realiza esta reacción en un disolvente. Este modo de proceder tiene la desventaja de que, por un
15 lado, debe destilarse en la segunda etapa un diisocianato de punto de ebullición comparativamente alto a partir de una mezcla con un compuesto olefinicamente insaturado termolábil, y por otro lado, el producto final se produce en un disolvente, que finalmente debe separarse con altos costes. La fabricación en un procedimiento continuo no se ha mencionado todavía ni puede llevarse a cabo continuamente el procedimiento descrito.

20 El documento EP-A 1.078.943 describe la fabricación exenta de disolventes de poliuretanos que presentan grupos (met)acrilóilo mediante reacción de poliisocianatos con compuestos hidroxílicos que presentan parcialmente grupos (met)acrilóilo, en la que se hacen reaccionar

25 A) un mono- o diisocianato de 4 a 20 átomos de carbono y

B) un componente di- y/o poliisocianato que contiene al menos un di- o poliisocianato con

30 C) un (met)acrilato de monohidroxialquilo de 2 a 12 átomos de carbono en la cadena alquilo,

D) un componente alcohol que presenta grupos (met)acrilóilo, compuesto por al menos un alcohol que presenta grupos (met)acrilóilo y

35 E) un compuesto di- o polifuncional reactivo frente a isocianatos exento de grupos (met)acrilóilo,

en la que la cantidad de sustancia C) (mol de grupos OH) corresponde con la cantidad de sustancia A) (mol de grupos NCO) y en la que la suma de la cantidad de sustancia D) (mol de grupos reactivos frente a isocianato) y E) (mol de grupos reactivos frente a isocianato) corresponde con la cantidad de sustancia B) (mol de grupos NCO) y en la que las proporciones en masa de A) y C) ascienden conjuntamente a 10 a 95%, respecto a la masa total de oligo- y
40 poliuretanos que presentan grupos (met)acrilóilo.

Se realiza esta reacción en una o varias etapas de reacción en un procedimiento discontinuo. Se da a conocer igualmente la posibilidad de llevar a cabo la reacción también en un procedimiento continuo de una etapa. Se dan a conocer en principio las mismas posibilidades en el documento W003/044111. Es desventajoso en el procedimiento
45 continuo en una etapa la falta de posibilidad de sintetizar el poliuretano por etapas y por tanto controladamente. Ambas variantes de procedimiento tienen la desventaja de la presencia obligatoria de producto de bajo peso molecular de la reacción de los componentes A y C entre sí. Dichos productos de bajo peso molecular tienden a la cristalización, lo que es indeseable en recubrimientos de superficie. Es ciertamente posible reducir este efecto indeseado mediante una selección adaptada del componente C, utilizando por ejemplo mezclas de distintos (met)acrilatos de monohidroxialquilo, a saber aquellos con cadenas alquilo distintas ramificadas dado el caso que sólo presentan una baja tendencia a
50 la cristalización. Esto está ligado sin embargo a un alto coste y encarece por tanto los productos obtenidos.

Era por tanto objetivo de la presente invención procurar un procedimiento con el que fuera posible tanto la fabricación exenta de disolventes de poliuretanos etilénicamente insaturados como una síntesis de polímero en varias
55 etapas controladas evitando las desventajas anteriormente descritas, particularmente la presencia de componentes de bajo peso molecular con tendencia a la cristalización.

Es por tanto objeto de la invención un procedimiento para la fabricación exenta de disolventes de poliuretanos etilénicamente insaturados, caracterizado porque se fabrica en primer lugar un prepolímero en una reacción conducida de forma discontinua a partir de un componente que contiene isocianato A) y un componente reactivo con isocianato B), y a continuación se hace reaccionar en una segunda reacción conducida de forma continua con un componente C) hasta poliuretano, en el que al menos uno de los componentes A, B o C presenta grupos etilénicamente insaturados.

65 Son prepolímeros en el sentido de la invención compuestos monoméricos, oligoméricos o poliméricos así como sus mezclas, que se generan mediante la formación de al menos un grupo uretano o tiouretano o urea y que presentan además funciones químicas adecuadas como, por ejemplo, grupos isocianato o hidroxilo, que pueden posibilitar una síntesis de polímero adicional mediante la adición de monómeros con funciones químicas correspondientes en el sentido de una reacción de adición.

Las reacciones continuas en el sentido de la invención son aquellas en las que la alimentación de los reactantes al reactor y la descarga de los productos del reactor tienen lugar simultáneamente pero de forma espacialmente separada, mientras que en la reacción discontinua la serie de reacción alimentación de los reactantes, reacción química y descarga de los productos transcurre consecutivamente.

Para la fabricación del prepolímero, se hace reaccionar el componente que contiene isocianato A) con los componentes reactivos con isocianato B).

El componente A) contiene al menos un mono-, di- o poliisocianato orgánico que puede ser alifático, aralifático o aromático: 3-metacrilolpropilisocianato, ciclohexilisocianato, n-butilisocianato, fenilisocianato, toluolisocianato, 1,4-tetrametilenodiisocianato, 1,6-hexametilenodiisocianato (HDI), 1,8-octametilenodiisocianato, 1,11-undecametilenodiisocianato, 1,12-dodecametilenodiisocianato, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,1,16-hexametilenodiisocianato (TMDI), 1,3- y 1,4-ciclohexanodiisocianato, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano (IMCI), 1,4-fenilenodiisocianato, 1,5-naftilenodiisocianato, 1-isocianato-2-isocianatometilciclopentano, (4,4'-y/o 2,4'-)diisocianatodieciclohexilmetano (H12-MDI), xililenodiisocianato (XDI), bis-(4-isocianato-3-metilciclohexil)metano, 1,3- y/o 1,4-hexahidroxililenodiisocianato (H6-XDI), $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3- y/o -1,4-xililenodiisocianato (TMXDI), 2,4- y/o 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato (H6-TDI), 2,4- y/o 2,6-toluenodiisocianato (TDI), 4,4'- y/o 2,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI) o sus derivados con unidades estructurales uretano, isocianurato, alofanato, biuret, uretdiona, carbodiimida, oxadiazintriona y/o iminooxadiazindiona, con la condición de que posean al menos un grupo NCO libre, así como sus mezclas. Se prefieren IPDI, TDI, H12-MDI, H6-XDI y las uretdionas de IPDI y H12-MDI, así como sus mezclas. Se prefiere especialmente IPDI.

El componente B) contiene al menos un compuesto reactivo con isocianato, aquellos que contienen, por ejemplo, grupos hidroxilo, tiol, amina primaria o secundaria. Se prefieren alcoholes, se prefieren especialmente aquellos alcoholes que presentan grupos etilénicamente insaturados y entre estos particularmente aquellos de una funcionalidad hidroxilo de 1.

Son alcoholes adecuados, por ejemplo, alcoholes alifáticos, aralifáticos o aromáticos monofuncionales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, butanol, hexanol, alcoholes grasos, fenoles, etc., así como particularmente (met)acrilatos de hidroxialquilo de 2 a 12 átomos de carbono en la cadena alquilo, preferiblemente 2 a 4 átomos de carbono en el resto hidroxialquilo como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de 2- y 3-hidroxipropilo y (met)acrilato de 2-, 3- y 4-hidroxibutilo, además monoacrilato de 1,4-ciclohexanodimetanol, viniléteres OH-funcionales como, por ejemplo, hidroxibutilviniléter así como sus mezclas. Pueden usarse igualmente alcoholes de la reacción de ésteres de ácido (met)acrílico epoxifuncionales con ácido (met)acrílico. Así, la reacción de metacrilato de glicidilo con ácido acrílico proporciona un éster de glicerina de ácido acrílico-ácido metacrílico mixto que puede usarse igualmente de forma ventajosa. Se prefieren acrilato de hidroxietilo y los acrilatos de hidroxipropilo isoméricos.

Son dioles o polioles alifáticos, aralifáticos y aromáticos adecuados, por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, los butanodiolos isoméricos, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-n-butil-2-etil-1,3-propanodiol, monoalcanoatos de glicerina (como, por ejemplo, monoestearato de glicerina), alcoholes grasos diméricos, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,4-dimetilolciclohexano, dodecanodiol, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,3-hexanodiol, 1,3-octanodiol, 1,3-decanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 3,3-dimetil-1,2-butanodiol, 2-metil-1,3-pentanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 3-hidroximetil-4-heptanol, 2-hidroximetil-2,3-dimetil-1-pentanol, glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, alcoholes grasos triméricos, hexanotrioles isoméricos, sorbita, pentaeritrita, ditrimetilolpropano, dipentaeritrita, diglicerina, triclododecanodiol (TCD). Se prefieren 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, los butanodiolos isoméricos, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, perhidrobisfenol, 4,8-bis(hidroximetil)tricio[5.2.0(2.6)]decano (alcohol TCD). Se prefieren especialmente 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol y 1,4-butanodiol.

Son igualmente utilizables éster OH-funcionales con un M_w media < 2000, preferiblemente M_w < 500, que se obtienen mediante reacción de los polioles anteriormente citados con ϵ -caprolactona. Encuentran también uso ésteres insaturados que, además de los alcoholes citados, están compuestos por ácidos insaturados o alcoholes como: (anhídrido del) ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, (anhídrido del) ácido citracónico, ácido aconítico, (anhídrido del) ácido tetrahidroftálico, (anhídrido del ácido) 3,6-endometilen-1,2,3,6-tetrahidroftálico, butenodiolos.

Se tienen en consideración también alcoholes y aminas que presentan grupos (met)acrilolilo o los productos de reacción compuestos esencialmente por estos, que se obtienen mediante condensación de alcoholes o aminas n-funcionales con ácido (met)acrílico, en los que pueden utilizarse también mezclas como alcoholes, aminas o aminoalcoholes. Pertenecen a estos compuestos o mezclas de productos, por ejemplo, los productos de reacción de glicerina, trimetilolpropano y/o pentaeritrita, de productos de alcoholación de bajo peso molecular de dichos alcoholes como, por ejemplo, trimetilolpropano etoxilado o propoxilado con ácido (met)acrílico.

En combinación con un alcohol, pueden usarse también las siguientes aminas, formándose grupos urea proporcionalmente: etanolamina, *N*-metiletanolamina, *N*-etiletanolamina, 2-amino-1-propanol, tetrametilxilendiamina, etilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, isoforondiamina (IPDA); (4,4'- y/o 2,4'-)diaminodieciclohexilmetano, (4,4'- y/o 2,4'-)diamino-3,3'-dimetildieciclohexilmetano.

ES 2 323 239 T3

La reacción de los componentes A) y B) se realiza de forma discontinua, por ejemplo en un tanque agitado con calentamiento/enfriamiento, medida de temperatura y dispositivos de dosificación. La reacción misma se realiza en condiciones conocidas por el experto en la química de uretanos. Ventajosamente, se dispone un componente a 20 a 120, preferiblemente 30 a 60°C. A continuación, se dosifica el segundo componente con agitación, en la que se influye en la temperatura mediante el calor de reacción así como dado el caso los procesos de fusión o disolución, y puede regularse mediante calentamiento o enfriamiento. Se sigue el curso de la reacción, en la que pueden usarse como parámetros el contenido de isocianato, el contenido de hidroxilo, la viscosidad y/o variables espectroscópicas, por ejemplo, obtenibles mediante espectroscopia infrarroja o infrarroja cercana. Las medidas pueden llevarse a cabo en muestras extraídas de la mezcla de reacción o mediante los correspondientes dispositivos de medida en el reactor.

La reacción de adición que conduce a uretano puede acelerarse de modo conocido mediante catalizadores adecuados como, por ejemplo, octoato de cinc, dilaurato de dibutilestano o aminas terciarias como dimetilbencilamina. Es conocido que la reacción de diisocianatos con grupos isocianato reactivos distintos, como por ejemplo IPDI, con alcoholes puede llevarse a cabo mediante catalizadores adecuados como, por ejemplo, dilaurato de dibutilestano a temperaturas inferiores a 100°C, preferiblemente inferiores a 65°C, con selectividad elevada.

En caso de que los componentes A) o B) contengan componentes etilénicamente insaturados, es ventajoso protegerlos mediante la adición de inhibidores o antioxidantes adecuados como, por ejemplo, fenoles y/o hidroquinona y/o radicales de *N*-oxilo y/o fenotiazina u otros iniciadores radicálicos en cantidades respectivamente de 0,0005 a 0,3% en peso, referidas a la masa total de A) y B), de una polimerización radicálica prematura e indeseada. La adición de estos coadyuvantes puede realizarse antes, simultáneamente y/o a continuación de la reacción.

La relación de equivalentes de A) a B) se elige preferiblemente de modo que los grupos isocianato o los grupos reactivos con isocianato se presenten en exceso. Ventajosamente, el prepolímero presenta por tanto contenidos de NCO mayores de 3,0, preferiblemente mayores de 5,0% en peso en el caso de exceso de isocianato, o en el caso de exceso de grupos hidroxilo, contenidos de hidroxilo mayores de 3,0, preferiblemente de 5,0% en peso. Se prefieren especialmente prepolímeros con exceso de isocianato y un contenido de NCO mayor de 10,0% en peso.

Se prefieren aquellos prepolímeros que presentan una viscosidad dinámica inferior a 10.000 mPa.s a 23°C, y por tanto pueden transportarse con bombas habituales en el intervalo de temperatura de 20 a 80°C. Se prefieren especialmente aquellos prepolímeros que presentan una viscosidad dinámica inferior a 1.000 mPa.s a 60°C. La viscosidad del prepolímero depende particularmente de su peso molecular, así como de su densidad de grupos uretano, de modo que un aumento del exceso de un componente conduce en general a una reducción de la viscosidad del prepolímero.

A la fabricación del prepolímero, le sigue la reacción continua hasta poliuretano. A este respecto, es irrelevante si el prepolímero se vuelve a hacer reaccionar inmediatamente después de la fabricación o en primer lugar se almacena o dado el caso se transporta a otra instalación.

El componente C) contiene grupos reactivos con el prepolímero en el sentido de una (poli)adición que conduce a uretano. La funcionalidad media de C) en estos grupos se encuentra entre 1,3 y 4, preferiblemente entre 1,8 y 2,4. Las relaciones de equivalentes se eligen de modo que la relación de grupos reactivos con isocianato a grupos isocianato se encuentre entre 0,8 y 3,0, preferiblemente 0,9 y 3,0, particularmente 0,9 y 2,5 y con muy especial preferencia entre 0,95 y 2,20.

Como componentes del componente C), se tienen en cuenta particularmente los compuestos citados en A) o B). Además, pueden añadirse al prepolímero o al componente C) los estabilizantes y/o catalizadores anteriormente citados.

Adicionalmente, pueden añadirse al prepolímero o al componente C) los diluyentes reactivos conocidos por el experto de la química de aglutinantes endurecibles por radiación (véase "Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints", Vol. 2, P K T Oldring (Ed.), SITA Technology, Londres, Inglaterra, pág. 250-290, 1991). Estos diluyentes reactivos no poseen generalmente, además de las funcionalidades endurecibles por radiación, grupos funcionales adicionales. No obstante, es posible utilizar también aquellos compuestos que contienen grupos ácido, epóxido, sililo, fosfina, fosfato, urea, isocianato, uretdiona, biuret u otros, particularmente si de este modo se consiguen efectos ventajosos adicionales como, por ejemplo, una mejor adherencia en el proceso de lacado.

Son ejemplos de diluyentes reactivos ácido (met)acrílico y sus ésteres, (met)acrilato de vinilo, (met)acrilato de alilo, trimetilolpropanotriáléster, tri(met)acrilato de glicerina, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritrita y hexa(met)acrilato de dipentaeritrita, estireno, divinilbenceno, viniltolueno, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de butoxietilo, di(met)acrilatos de alquilenglicol como di(met)acrilatos de etilenglicol y de propilenglicol, di(met)acrilatos de polialquilenglicol como di(met)acrilatos de polietilenglicol y de polipropilenglicol, di(met)acrilatos de dioles sencillos como, por ejemplo, di(met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de hexanodiol, di(met)acrilato de ciclohexanodimetanol y (met)acrilato de dicitlopentilo. Se prefieren diacrilato de hexanodiol, metacrilato de isobornilo, metacrilato de isodecilo, dimetacrilato de triclododecanodimetilol, diacrilato de tripropilenglicol y los productos (met)acrilados de dioles o polioles etoxilados o propoxilados dado el caso como, por ejemplo, trimetilolpropano, pentaeritrita, bisfenol A o ciclohexanodimetanol.

Pueden usarse también mezclas de los compuestos anteriormente citados. Se prefieren trimetacrilato de trimetilolpropano y/o triacrilato de trimetilolpropano. La proporción de diluyente reactivo asciende habitualmente a menos de

60% en peso, referida al poliuretano, preferiblemente se añade menos de 30% en peso y con especial preferencia se omite el uso de diluyente reactivo.

La reacción del prepolímero con el componente C) tiene lugar continuamente. A este respecto, se transportan ambos componentes por un reactor. Las corrientes de sustancia se calientan en primer lugar dado el caso separadamente, a continuación se ponen en contacto entre sí y se mezclan íntimamente entre sí. Se calienta o enfría además adicionalmente la corriente de sustancia combinada mezclada y después de una ruta de reacción conocida se enfría y dado el caso se envasa.

Se transportan ventajosamente prepolímero y componente C) por el reactor con adición dado el caso de los estabilizantes, catalizadores o diluyentes reactivos citados a partir de recipientes separados. El transporte de las corrientes de sustancia por el reactor puede realizarse mediante gravedad, presión de gas y/o ventajosamente mediante bombas. Como bombas, son adecuados todos los tipos conocidos que son adecuados para el transporte de material de la correspondiente viscosidad. En caso de transportarse componentes etilénicamente insaturados con bombas, es aconsejable usar aquellos tipos de bomba que sometan al material a una cizalladura lo menor posible, para reducir la polimerización indeseada de los componentes etilénicamente insaturados. Además de bombas de engranajes, son particularmente adecuadas bombas de membrana y pistón. Es ventajoso que los materiales se bombeen desde el lado de reactante del reactor, ya que los reactantes presentan una menor viscosidad que el producto. Ventajosamente, se controlan en ambas corrientes de sustancia de los reactantes sus cantidades mediante dispositivos de medida y regulación adecuados que permiten el ajuste de una relación exacta de volúmenes o masas de ambas corrientes de sustancia. Ventajosamente, se calientan ambas corrientes de sustancia respectivamente mediante un intercambiador de calor a una temperatura de 20 a 170, preferiblemente 40 a 120, con especial preferencia 50 a 100°C. A continuación, se mezclan y se transportan por el reactor, que contiene dado el caso elementos de mezclado adicionales. Son adecuados como reactores, por ejemplo, mezcladores estáticos, toberas y extrusores, pudiendo conectarse consecutivamente varios de estos reactores iguales o distintos. Cada uno de estos reactores está dotado ventajosamente con un dispositivo de calentamiento o enfriamiento, por ejemplo una camisa, mediante la que se conduce un líquido intercambiador de calor termorregulado. El uso de varias zonas de calentamiento/enfriamiento termorregulables independientemente posibilita, por ejemplo, enfriar la mezcla de reacción fluente al inicio de la reacción, a saber poco después del mezclado, y extraer el calor de reacción naciente, y calentar hacia el final de la reacción, a saber poco antes de la descarga del reactor, para alcanzar una reacción lo más completa posible. La temperatura del agente de enfriamiento y calentamiento puede encontrarse a este respecto entre -25 y +250°C, preferiblemente a menos de 200°C. La temperatura de la mezcla de reacción se influye además de por el calentamiento y/o enfriamiento también por el calor de reacción. En presencia de compuestos etilénicamente insaturados, es aconsejable no superar determinados límites superiores de temperatura, porque si no aumenta el riesgo de polimerización indeseada. Para acrilatos insaturados, la temperatura de reacción máxima no debería superar 250°C. Se prefiere no superar los 200°C.

Cuanto más alta es la temperatura de reacción máxima, más corto debería ser el tiempo de residencia. Generalmente, los reactantes en la zona de reacción tienen tiempos de residencia entre 20 s y 30 min, preferiblemente entre 30 s y 10 min, con muy especial preferencia entre 1 y 6 min. El tiempo de residencia puede controlarse, por ejemplo, mediante las corrientes volumétricas y el volumen de la zona de reacción. El curso de la reacción se sigue ventajosamente mediante distintos dispositivos de medida. Son adecuados para ello particularmente dispositivos para la medida de la temperatura, la viscosidad, la conductividad térmica y/o el índice de refracción en medios fluentes y/o para la medida de espectros infrarrojos y/o infrarrojos cercanos.

Hacia el final de la ruta de reacción, pueden añadirse e incorporarse dado el caso aditivos adicionales deseados y habituales en la tecnología de recubrimientos. Preferiblemente, se añaden los aditivos sin embargo ya a un componente de reacción antes de la propia reacción. Dichos aditivos son fotoiniciadores, termoiniciadores, inhibidores, fotoprotectores como absorbentes de UV y aminas con impedimento estérico (HALS), además antioxidantes, cargas, así como coadyuvantes de laca, por ejemplo, agentes antisedimentación, agentes de desgaseado y/o humectantes, agentes de nivelación, diluyentes reactivos, plastificantes, catalizadores, así como pigmentos, colorantes y/o agentes de mateado. Se describe el empleo de agentes fotoprotectores y los distintos tipos, por ejemplo, en A. Valet, "Lichtschutzmittel für Lacke", Vincentz Verlag, Hannover, 1996.

El producto producido continuamente al final del reactor puede envasarse inmediatamente, pero preferiblemente se enfría por debajo de su temperatura de transición vítrea y se tritura mecánicamente. Esto puede suceder, por ejemplo, haciendo correr el producto por una cinta fría, sobre la que solidifica, y triturando a continuación mediante una picadora. El producto triturado grueso puede transformarse a continuación inmediatamente o más tarde con procedimientos habituales en la tecnología de lacas en polvo. El poliuretano resultante tiene una temperatura de transición vítrea de -150 a +150°C, preferiblemente sin embargo de 35 a 80°C. La viscosidad se encuentra entre 10 y 100.000 Pa·s a 100°C, preferiblemente entre 100 y 1.000 Pa·s a 100°C. Esta temperatura de transición vítrea y también la viscosidad es ajustable mediante la selección adecuada de los ingredientes y sus cantidades de empleo relativas. El procedimiento exacto se describe en el documento WO03/044111.

Los poliuretanos etilénicamente insaturados obtenidos según la invención representan aglutinantes valiosos para lacas en polvo. Pueden procesarse sin otros aditivos como lacas transparentes en polvo termoreticulables (en cualquier caso, el aglutinante sería idéntico al agente de revestimiento) o, preferiblemente, dotarse con coadyuvantes y aditivos habituales en la tecnología de lacas como, por ejemplo, pigmentos como, por ejemplo, dióxido de titanio, agentes de nivelación como, por ejemplo, poli(acrilato de butilo) o siliconas, agentes de ventilación como, por ejemplo, benzof-

na, aditivos triboactivos como, por ejemplo, aminas alifáticas y/u otros aditivos y, por ejemplo, homogeneizarse en extrusores o amasadores a temperaturas de 40 a 140°C, preferiblemente de 70 a 120°C.

El sólido producido se muele entonces de modo conocido y libra entonces mediante tamizado de las proporciones de grano grueso, preferiblemente al menos de aquellas con un tamaño de grano mayor de 0,1 mm.

Los agentes de revestimiento en forma de polvo fabricados según la invención pueden aplicarse mediante procedimientos de aplicación de polvo habituales como, por ejemplo, pulverización electrostática de polvo, aplicación triboeléctrica o sinterización en lecho fluidificado sobre los sustratos a revestir. Se funden entonces los revestimientos en primer lugar mediante exposición a calor (por ejemplo, mediante radiación IR, convección o su combinación) y se forma una película transparente, a menos que se incorporen pigmentos u otros. La temperatura se encuentra a este respecto habitualmente por encima de 50°C, preferiblemente por encima de 70°C, con especial preferencia por encima de 90°C. El endurecimiento de los revestimientos puede realizarse mediante calentamiento a 130 a 220°C, preferiblemente 150 a 190°C, y/o mediante la acción de radiación rica en energía como radiación UV o electrónica. La radiación electrónica, como es conocido por el experto, se produce mediante emisión térmica y se acelera mediante una diferencia de potencial. Los electrones ricos en energía atraviesan entonces una lámina de titanio y se guían hacia el aglutinante a endurecer. Los principios generales del endurecimiento por radiación electrónica se describen detalladamente en "Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints", Vol. 1, P K T Oldring (Ed.), SITA Technology, Londres, Inglaterra, pág. 101-157, 1991. Para el endurecimiento por radiación electrónica, no es necesario fotoiniciador.

En el caso de reticulación mediante radiación UV, se introducen homogéneamente fotoiniciadores en las masas de revestimiento. Son adecuados como fotoiniciadores los compuestos utilizados habitualmente si no afectan negativamente a propiedades del polvo como capacidad de flujo y capacidad de almacenamiento, lo que ha de analizarse mediante preensayos orientadores. Son ejemplos de fotoiniciadores 1-hidroxyciclohexilfenilcetona, bencildimetilcetal o, en sistemas pigmentados, 2-metil-1-(4-(metiltio)fenil-2-morfolino-1-propanona u óxido de trimetilbenzoildifenilfosfina.

Los fotoiniciadores, que se utilizan en cantidades entre 0,1 y 10% en peso, preferiblemente 0,1 a 5% en peso, referidas al peso del aglutinante de laca, pueden usarse como sustancias individuales o, debido a frecuentes efectos sinérgicos ventajosos, también en combinación entre sí. Dichas mezclas de iniciadores están comercialmente disponibles (por ejemplo, Ciba Spezialitätenchemie GmbH).

En caso de un endurecimiento térmico, puede realizarse éste también con la adición de formadores de radicales termodegradables. Son adecuados, como es conocido por el experto, por ejemplo compuestos de peróxido como perbenzoato de *tert*-butilo, peroxodisulfato de amonio, peroxodisulfato de potasio 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(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida. Son especialmente adecuados iniciadores en forma sólida con un punto de fusión de 130°C y una semivida en el intervalo de minutos a una temperatura de degradación superior a 100°C.

Los aglutinantes según la invención para lacas en polvo son adecuados para el recubrimiento de sustratos de madera, metal, plástico, vidrio, textiles, sustancias minerales y/o sustratos ya recubiertos con ellos o de sustratos de ellos que están compuestos por cualquier combinación de los materiales citados. Se citan particularmente aquí aplicaciones en el lacado industrial de placas de MDF, bienes de alto valor premontados que contienen ya constituyentes sensibles a la temperatura como, por ejemplo, constituyentes electrónicos, pero también el lacado de muebles, bobinas, objetos de la vida diaria, carrocerías de automóviles y sus partes anexas.

Los acrilatos de uretano según la invención pueden usarse a este respecto también en combinación entre sí o con otros aglutinantes habituales comunes en la química de lacas en polvo como, por ejemplo, con poliésteres, poliacrilatos, poliéteres, poliamidas, policarbonatos que pueden contener también grupos insaturados dado el caso. Son grupos insaturados adecuados los grupos acrilato, metacrilato, fumarato, maleinato, vinilo y/o viniléter. Se prefieren los grupos acrilato y metacrilato. Las relaciones cuantitativas determinan de ese modo que la densidad de dobles enlaces de la mezcla resultante no supere 1,0 mol de dobles enlaces por kg, porque entonces ya no es posible suficiente endurecimiento. Los aglutinantes según la invención pueden usarse también como adhesivos y sellantes. Se supone aquí en el caso de endurecimiento por radiación UV que al menos uno de ambos sustratos a adherir o sellar entre sí es permeable a la radiación UV, a saber debe ser transparente. En la radiación electrónica, ha de observarse también una permeabilidad suficiente a electrones. Los sustratos adecuados están compuestos por madera, metal, plástico, vidrio, textiles, sustancias minerales y/o sustratos ya recubiertos o mezcla de estos sustratos.

Los aglutinantes según la invención son adecuados también como masas de endurecimiento en procedimientos de fundido en molde, inyectada y a presión. A este respecto, se introduce un objeto a recubrir en un molde, permaneciendo una distancia de como máximo 1 cm, preferiblemente menor de 0,3 cm entre la superficie del objeto y el molde. El aglutinante según la invención se comprime entonces mediante un extrusor en el molde y a continuación se endurece térmicamente y/o mediante radiación.

Ejemplos**Ejemplo 1***5 Fabricación de un prepolímero*

Se pesaron en un matraz de vidrio de 3 l con agitador mecánico, conducto de gas y termómetro con conducción de aire (3 l por hora) 1344,1 g de isoforondiisocianato (Desmodur® I, Bayer AG, Leverkusen, Alemania), 0,50 g de dilaurato de dibutilestano (Desmorapid® Z, Bayer AG, Leverkusen, Alemania), 1,00 g de éster metílico del ácido 4-toluenosulfónico, 1,00 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol, se agitó y se calentó a 50°C.

A continuación, se dosificaron 653,4 g de acrilato de 2-hidroxipropilo (Bisomer® HPA, Interorgana Chemikalienhandel GmbH, Colonia, Alemania) de modo que se alcanzaran con la reacción fuertemente exotérmica 55 a 60°C. Requirió para ello 3 h de enfriamiento del matraz en un baño de hielo. A continuación, se agitó posteriormente durante 30 min a 60°C hasta que el contenido de NCO ascendió a $\leq 14,9\%$ (14,9% teórico).

20	Viscosidad en viscosímetro de rotación Haake VT 550, matraz MV-DIN/23°C/velocidad de cizallamiento 40 s ⁻¹	4400 mPa·s
25	Contenido de isocianato (% en peso de NCO), retrotitulación con HCl frente a azul de bromofenol después de mezclar con exceso de butilamina, basado en la norma DIN 53185/10 (teórico 14,9%)	14,8%
30	CPG según el patrón de poliestireno (Mn/Mw/D)	386/433/1,12
	Superficies de pico (%) del total	16,0%
	IPDI	69,8%
35	Monouretano	12,2%
	Diuretano	

Ejemplo 2*Fabricación continua de un poliuretano etilénicamente insaturado*

Se realizó la fabricación del poliuretano insaturado en una instalación de ensayo con la siguiente configuración:

Dos recipientes calentables cada uno de 50 l de contenido, dos bombas de dosificación, dos medidores de flujo para la supervisión de las corrientes de dosificación, dos intercambiadores de calor para calentar las corrientes de dosificación, un tubo de reacción de 280 mm de longitud y 20 mm de diámetro y un tubo de reacción posterior de 1.000 mm de longitud y 40 mm de diámetro. Los tubos de reacción contienen unidades de mezclado adecuadas y son calentables y enfriables con líquido de intercambio de calor.

Se dosifica continuamente en una instalación semejante de mezclado estático una mezcla compuesta por el prepolímero según el ejemplo 1 y 1.000 ppm de dilaurato de dibutilestano del primer recipiente y 1,2-etanodiol del segundo recipiente al mezclador estático. A la salida del reactor, se descarga continuamente el producto de reacción, se enfría y se tritura mecánicamente. Se observaron entonces las siguientes condiciones de reacción:

Corriente de dosificación de mezcla de prepolímero: 11,595 kg/h

Corriente de dosificación de etanodiol: 1,264 kg/h

Intercambiador de calor de mezcla de prepolímero: 80°C

Intercambiador de calor de etanodiol: 80°C

Temperatura de entrada al reactor de la mezcla de prepolímero y etanodiol: 80°C

Ruta de reacción 1: 130°C

ES 2 323 239 T3

Ruta de reacción 2: 125°C

Temperatura de salida del reactor: 150°C

- 5 En estas condiciones, se obtiene un uretano insaturado según la invención con los siguientes parámetros: la temperatura de transición vítrea ascendía a 49,8°C, la viscosidad en estado fundido compleja a 100°C era de 208 Pa.s, el contenido residual de NCO de 0,6% y el contenido de acrilato de hidroxipropilo libre se encontraba en < 0,01%.

10 Ejemplo 3

Comparativo

- 15 *Fabricación discontinua en una etapa de un poliuretano etilénicamente insaturado de la misma composición bruta (documento WO 03/044111, ejemplo 3)*

- Se dispusieron en un recipiente esmerilado plano 2425,70 g de Desmodur® I [1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (IPDI)] (Bayer AG, Leverkusen, Alemania) y se disolvieron a 90°C 1,60 g de 2,5-di-*terc*-butilhidroquinona, 4,00 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol, 2,00 g de Desmorapid® Z (dilaurato de dibutilestano) (Bayer AG, Leverkusen, Alemania) y 4,00 g de p-metoxifenol. Se dosificó entonces con desprendimiento de calor una mezcla de 1179,24 g de acrilato de hidroxipropilo y 383,46 g de 1,2-etanodiol durante 3 h, manteniendo la temperatura a este respecto a 90°C. Al aumentar la viscosidad de la mezcla fundida de resina, se calentó hasta 116°C. Después de 1,5 h de agitación, se alcanzó un contenido de NCO de 0,05% en peso. Se transfirió la mezcla fundida obtenida a una cápsula de aluminio y se dejó enfriar. La temperatura vítrea del producto amorfo frágil de dureza vítrea ascendía a 25 49,7°C. La viscosidad en estado fundido compleja a 100°C era de 421 Pa.s.

- La comparación de los productos obtenidos según el ejemplo 2 y 3 muestra que el procedimiento según la invención proporciona polímeros que presentan a la misma composición bruta y la misma temperatura de transición vítrea una viscosidad en estado fundida baja a 100°C.

30

Ejemplo 4

Comparativo

- 35 *Fabricación continua en una etapa de un poliuretano etilénicamente insaturado de la misma composición bruta*

- Se dispusieron en una instalación de mezclador estático según el ejemplo 2 en el recipiente 1 una mezcla de 60,64 partes en peso de Desmodur® I [1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (IPDI)], 0,1 partes en peso de Desmorapid® Z (dilaurato de dibutilestano), 0,04 partes en peso de 2,5-di-*terc*-butilhidroquinona, 0,1 partes en peso de p-metoxifenol y 0,1 partes en peso de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol, así como en el recipiente 2 una mezcla de 29,48 partes en peso de acrilato de 2-hidroxipropilo y 9,59 partes en peso de 1,2-etanodiol. Se dosificaron a continuación estas mezclas al mezclador estático manteniendo las siguientes condiciones de reacción distintas:

- 45 *Condiciones de reacción 4.1)*

Corriente de dosificación del recipiente 1: 3,238 kg/h

Corriente de dosificación del recipiente 2: 4,970 kg/h

50

Intercambiador de calor 1: 80°C

Intercambiador de calor 2: 80°C

- 55 Temperatura de entrada al reactor: 80°C

Ruta de reacción 1: 130°C

Ruta de reacción 2: 130°C

60

Temperatura de salida del reactor: 142°C

- Dio como resultado un producto con un contenido residual de NCO de 1,4%, una temperatura de transición vítrea de 42,3°C, un contenido residual de IPDI libre de 0,09% y un contenido de acrilato de 2-hidroxipropilo libre de 1,7%. Durante todo el transcurso del ensayo, se observaron fuertes oscilaciones de presión en el reactor que imposibilitaban un modo de operación continuo tranquilo. El alto contenido residual de acrilato de 2-hidroxopropilo perjudica a personas y medio ambiente.

ES 2 323 239 T3

Condiciones de reacción 4.2)

Se redujeron las temperaturas de las corrientes de dosificación y del reactor para conseguir un modo de operación homogéneo sin oscilaciones de presión.

Corriente de dosificación del recipiente 1: 3,238 kg/h

Corriente de dosificación del recipiente 2: 4,970 kg/h

Intercambiador de calor 1: 70°C

Intercambiador de calor 2: 70°C

Temperatura de entrada al reactor: 70°C

Ruta de reacción 1: 70°C

Ruta de reacción 2: 70°C

Temperatura de salida del reactor: 152°C

Dio como resultado un producto con un contenido residual de NCO de 1,96%, una temperatura de transición vítrea de 39,1°C, un contenido residual de IPDI libre de 0,02% y un contenido de acrilato de 2-hidroxipropilo libre de 3,1%. Durante todo el transcurso del ensayo, se observaron sin embargo fuertes oscilaciones de presión en el reactor a pesar de las temperaturas de reacción reducidas, que imposibilitaban un modo de operación continuo tranquilo. El alto contenido residual de acrilato de 2-hidroxipropilo libre perjudica a personas y al medio ambiente.

Condiciones de reacción 4.3)

Se duplicaron las cantidades de catalizador Desmorapid® Z (dilaurato de dibutilestano) a 0,2 partes en peso para conseguir un mejor grado de reacción.

Corriente de dosificación del recipiente 1: 3,238 kg/h

Corriente de dosificación del recipiente 2: 4,970 kg/h

Intercambiador de calor 1: 70°C

Intercambiador de calor 2: 70°C

Temperatura de entrada al reactor: 70°C

Ruta de reacción 1: 70°C

Ruta de reacción 2: 30°C

Temperatura de salida del reactor: 165°C

Dio como resultado un producto con un contenido residual de NCO de 2,2%, una temperatura de transición vítrea de 38,6°C, un contenido residual de IPDI libre de 0,04% y un contenido de acrilato de hidroxipropilo libre de 2,4%. Durante todo el transcurso del ensayo, se observaron fuertes oscilaciones de presión en el reactor, que imposibilitaban un modo de operación continua tranquila. A pesar de la alta proporción de catalizador, no resultan bajos contenidos residuales de NCO y acrilato de hidroxipropilo.

Condiciones de reacción 4.4)

Se mantuvo la cantidad de catalizador Desmorapid® Z (dilaurato de dibutilestano) en 0,2 partes en peso y se redujo a la mitad el tiempo de residencia en el reactor mediante la duplicación de las cantidades de dosificación para conseguir menores oscilaciones de presión y mejores grados de reacción.

Corriente de dosificación del recipiente 1: 6,474 kg/h

Corriente de dosificación del recipiente 2: 9,940 kg/h

Intercambiador de calor 1: 70°C

Intercambiador de calor 2: 70°C

ES 2 323 239 T3

Temperatura de entrada al reactor: 70°C

Ruta de reacción 1: 70°C

5 Ruta de reacción 2: 30°C.

Temperatura de salida del reactor: 188°C

10 Dio como resultado en primer lugar un producto con un contenido residual de NCO de 1,2% y una temperatura de transición vítrea de 41,7°C, un contenido residual de IPDI libre de 0,03% y un contenido de acrilato de 2-hidroxiprolilo libre de 2,6%. Después de un tiempo de reacción de aprox. 2 horas, se realizó repentinamente una fuerte sobrepresión y después se polimerizó completamente el reactor.

Resultado

15 No es posible la fabricación reproducible de un poliuretano etilénicamente insaturado mediante un proceso continuo en una etapa. Se generan productos con contenidos residuales relativamente altos de reactantes, particularmente acrilato de 2-hidroxilpropilo, con parámetros de proceso fuertemente oscilantes, particularmente oscilaciones de presión, en mezcladores estáticos.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación exenta de disolventes de poliuretanos etilénicamente insaturados, **caracterizado** porque, en primer lugar se fabrica un prepolímero en una reacción conducida de forma discontinua a partir de un componente que contiene isocianato A) y un componente reactivo con isocianato B), y a continuación se hace reaccionar en una segunda reacción conducida de forma continua con un componente C) adicional hasta poliuretano, en el que al menos uno de los componentes A, B o C presenta grupos etilénicamente insaturados y al menos uno de los componentes (B) o (C) es un diol o poliol alifático, aralifático o aromático, que se selecciona del grupo compuesto por 1,2-
 10 etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, los butanodiolos isoméricos, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-n-butil-2-etil-1,3-propanodiol, monoalcanoatos de glicerina, monoestearatos de glicerina, alcoholes grasos diméricos, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,4-dimetilciclohexano, dodecanodiol, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,3-hexanodiol, 1,3-octanodiol, 1,3-decanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 3,3-dimetil-1,2-butanodiol, 2-metil-1,3-pentanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 3-hidroximetil-4-heptanol, 2-hidroximetil-2,3-dimetil-1-pentanol, glicerina, trimetiletano, trimetilolpropano, alcoholes grasos triméricos, hexanotrioles isoméricos, sorbita, pentaeritrita, dimetilolpropano, dipentaeritrita, diglicerina, triclododecanodiol, perhidrobisfenol, 4,8-bis(hidroximetil)triciclo[5.2.0(2.6)]decano, 2-etil-1,3-hexanodiol y 1,4-butanodiol.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el prepolímero es isocianatofuncional.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el prepolímero es hidroxifuncional.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el prepolímero contiene grupos etilénicamente insaturados.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el prepolímero tiene una viscosidad menor de 10.000 mPa·s a 23°C.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el poliuretano tiene una viscosidad de 10 a 100.000 Pa·s a 100°C.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el poliuretano tiene una viscosidad de 100 a 1.000 Pa·s a 100°C.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el poliuretano tiene una temperatura de transición vítrea entre 40 y 150°C.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el poliuretano tiene una temperatura de transición vítrea entre 35 y 80°C.

10. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la reacción continua se lleva a cabo en un mezclador estático.

11. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la reacción continua se lleva a cabo a temperaturas de 50 a 300°C.

12. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los reactantes en la reacción continua tienen tiempos de residencia en la zona de reacción de entre 20 s y 30 min.