



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 731**

51 Int. Cl.:
C08G 18/67 (2006.01)
C08F 299/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02797924 .4**
96 Fecha de presentación : **26.08.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1456273**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.09.2004**

54 Título: **Uretanoacrilatos que se endurecen con radiación basados en una mezcla de distintos polioles oxalquilados.**

30 Prioridad: **06.09.2001 DE 101 43 630**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.04.2011

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

72 Inventor/es: **Weikard, Jan;**
Fischer, Wolfgang;
Müller, Manfred;
Fäcke, Thomas y
Witossek, Herbert

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

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

La invención se refiere a nuevos uretanoacrilatos de baja viscosidad que se endurecen con radiación, que se endurecen dando recubrimientos con mejor resistencia a la abrasión, así como a su uso como agentes de recubrimiento de forma particular de materiales para pavimentos.

Los agentes de recubrimiento que se endurecen con radiación basados en productos de reacción de ésteres con funcionalidad hidroxil del ácido (met)acrílico y diisocianatos se designan como uretanoacrilatos y se conocen, por ejemplo, del documento P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres, páginas 73-123. Estos se usan frecuentemente para el recubrimiento de parquet y otros materiales que se usan como pavimentos. Tales agentes de recubrimiento muestran en su mayor parte una alta viscosidad dinámica, de forma típica de más de 10000 mPa·s (a 23° C) y se diluyen por tanto con ésteres de ácido acrílico de bajo peso molecular (diluyentes reactivos) y se aplican con adición de fotoiniciadores y dado el caso de aditivos mediante distintos procedimientos como, por ejemplo, una aplicación por laminación sobre los sustratos que se van a recubrir y a continuación se endurecen con acción de radiación UV. Mediante la dilución con diluyentes reactivos los uretanoacrilatos pierden frecuentemente propiedades de importancia como resistencia a la abrasión y viscoplasticidad. Por tanto es conveniente usar uretanoacrilatos especialmente de baja viscosidad para mantener baja la proporción de diluyentes reactivos. Como ésteres con funcionalidad hidroxil de ácido (met)acrílico se tienen en cuenta para la preparación de uretanoacrilatos en la mayoría de los casos acrilato o metacrilato de 2-hidroxietilo así como de 2-hidroxipropilo como pre-productos de buena disponibilidad industrial. Los uretanoacrilatos resultantes no están diluidos pero son de alta viscosidad (véanse ejemplos del documento EP-A 168173).

El documento EP-A 53749 describe la preparación de uretanoacrilatos de baja viscosidad basados en di- o poliisocianatos, ésteres de ácido acrílico con funcionalidad hidroxil de trimetilolpropano oxalquilado de 3 a 4,5 veces y de forma opcional un acrilato de hidroxialquilo. En la solicitud citada se muestra mediante ensayos comparativos, que con un grado de oxetilación de 7 los productos correspondientes no son suficientes en relación a sus resistencias frente a disolventes polares.

Fue objetivo de la presente invención proporcionar uretanoacrilatos de baja viscosidad y resistentes frente a disolventes con resistencias a la abrasión mejoradas frente al estado de la técnica.

Se encontró que los uretanoacrilatos basados en di- o poliisocianatos y ésteres de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxil de mezclas de polioles de alta y baja oxalquilación, son resistentes frente a disolventes y son de especial resistencia a la abrasión. Esto es sorprendente ya que no era de esperar que se diese una diferencia esencial entre uretanoacrilatos que contienen un triol, por ejemplo, etoxilado siete veces, y uretanoacrilatos que contienen una mezcla de triol etoxilado en mayor y menor grado, que corresponde en promedio a un triol etoxilado siete veces.

Son por tanto objeto de la invención uretanoacrilatos de baja viscosidad que se endurecen con radiación que se obtienen mediante radiación de un di- y/o poliisocianato con un éster parcial con funcionalidad hidroxil de ácido acrílico y/o metacrílico basado en una mezcla de distintos polioles oxalquilados con tres o más grupos hidroxilo, caracterizados porque la mezcla de polioles oxalquilados se compone de 25 a 75% en moles de poliol de un grado de oxalquilación entre 3 y 5 así como de 75 a 25% moles de poliol de un grado de oxalquilación entre 8 y 25.

Es objeto de la invención también un procedimiento para la preparación de uretanoacrilatos de acuerdo con la invención mediante un procedimiento de preparación en dos etapas, caracterizado porque en la primera etapa se esterifican polioles oxalquilados parcialmente con ácido acrílico y/o metacrílico [en adelante designado como ácido (met)acrílico] y se hacen reaccionar en la segunda etapa con di- y/o poliisocianatos. Es objeto de la invención también el uso de uretanoacrilatos como componente de agentes de recubrimiento que se endurecen con la influencia de radiación de alta energía.

Como base de los polioles oxalquilados se usan alcoholes trihidroxílicos y superiores de intervalo de peso molecular de 92 a 254 como, por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol o sorbitol así como sus mezclas. Se prefieren glicerina y trimetilolpropano. Las oxalquilaciones se realizan según procedimientos conocidos de preparación de poliésteres. Aquí se tienen en cuenta como monómeros óxido de etileno, óxido de propileno y tetrahidrofurano, preferiblemente óxido de etileno y/o óxido de propileno, usándose también mezclas o distintos monómeros sucesivamente (producción de "bloques"). Como grado de oxalquilación se designa la cantidad de sustancia de monómero de oxalquilación referida a la cantidad de sustancia de alcohol (por ejemplo, 7,0 moles de óxido de etileno por mol de trimetilolpropano correspondería a un grado de oxalquilación de 7,0).

Es esencial usar dos polioles distintamente oxalquilados. Por un lado se usan de 25 a 75% en moles, preferiblemente de 30 a 45% en moles de poliol de un grado de oxalquilación entre 3 y 5, por otro lado las partes restantes hasta 100% en moles, es decir de 75 a 25% en moles, preferiblemente de 70 a 55% en moles de poliol de un grado de oxalquilación entre 8 y 25, preferiblemente entre 8 y 15, con especial preferencia entre 10 y 13.

La mezcla de polioles oxalquilados se esterifica según procedimientos conocidos con ácido (met)acrílico, preferiblemente según uno de los procedimientos en el que se separa por destilación agua de reacción con un disolvente, que forma con agua un azeótropo (agente de arrastre azeotrópico). También es posible esterificar los distintos polioles oxalquilados separadamente y mezclar los ésteres a continuación o bien antes de la reacción adicional con poliisocianatos. Dado el caso se puede realizar además tras la esterificación también la reacción de cantidades residuales de ácido con epóxidos. Tales procedimientos se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A 54105, EP-A 126341 y EP-A 900778.

Se usan ácido acrílico y/o ácido metacrílico referido a los grupos hidroxilo de polioles oxalquilados en una relación de equivalentes de ácido a hidróxido de 1 a 1,1 hasta 1 a 2,4, preferiblemente de 1 a 1,2 hasta 1 a 1,8, con especial preferencia de 1 a 1,3 hasta 1 a 1,5. En lugar de ácidos puros se pueden usar –en tanto sea viable– también sus anhídridos o productos de oligomerización como anhídrido de ácido metacrílico o ácido acrílico dimérico.

Como agentes de arrastre azeotrópicos se tienen en cuenta hidrocarburos así como sus productos de sustitución con halógeno o nitro, así como otros disolventes, que reaccionan con los reactantes o bien cambian bajo la influencia de catalizadores ácidos. De forma preferida se usan hidrocarburos no sustituidos. A modo de ejemplo son de citar: hidrocarburos alifáticos como hexano, heptano, octano, fracciones de bencina de distinto intervalo de punto de ebullición, hidrocarburo cicloalifático como ciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano o hidrocarburos aromáticos como benceno, tolueno o los xilenos isoméricos. De forma preferida se usan disolventes tales que hierven en el intervalo de 70 a 120° C. De forma particular son de citar aquí ciclohexano, tolueno o fracciones de bencina en el intervalo de punto de ebullición de 70-120° C. El disolvente no miscible con agua puede ser también una mezcla de sustancias citadas anteriormente. Se usa en una cantidad de 10-100% en peso, preferiblemente de 15 a 50% en peso, con especial preferencia de 20 a 40% en peso, referido al peso de los componentes de reacción de esterificación.

Como catalizadores de esterificación ácidos se pueden usar ácidos inorgánicos u orgánicos en una cantidad de 0,1 a 3,0% en peso, preferiblemente de 0,5 a 1,5% en peso, referido al peso de los componentes de reacción de esterificación. Ejemplos de tales catalizadores de esterificación son ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido p-toluenosulfónico, ácido estirenodivinilbenzoico, ácido clorosulfónico, ácido clorosulfónico, ácido clorofórmico, preferiblemente ácido sulfúrico y ácido p-toluenosulfónico. Además se pueden usar también catalizadores ácidos, que están unidos a resinas sólidas, por ejemplo, intercambiadores de iones.

La reacción se puede llevar a cabo en presencia de uno o varios inhibidores de polimerización en una cantidad de 0,01 a 1% en peso, preferiblemente de 0,1 a 0,5% en peso, referido a la mezcla que se va a esterificar. Tales inhibidores se describen, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4 edición, tomo XIV/1, editorial Georg Thieme, Stuttgart 1961, página 433 y siguientes. Como ejemplos son de citar: ditionito de sodio, hidrogenosulfuro de sodio, azufre, hidrazina, fenilhidrazina, hidrazobenceno, N-fenil-β-naftilamina, N-fenil-etanoldiamina, Dinitrobenceno, ácido picrínico, p-nitroso-dimetilanilina, difenilnitrosamina, fenoles, como p-terc-butilpirocatequina, 2,5-di-terc-amil-hidroquinona, compuestos de nitroxilo, p-alcoxifenoles, di-terc-butilhidroquinona, disulfuro de tetrametil-tiuram, 2-mercaptobenzotiazol y sal sódica de ácido dimetil-ditiocarbamínico. Además en una variante preferida se introduce un gas que contiene oxígeno, preferiblemente aire, en la mezcla de reacción que contiene disolvente.

Se lleva a cabo en primer lugar la esterificación del ácido (met)acrílico en un intervalo de temperatura de 60 a 140° C, preferiblemente de 70 a 120° C, con especial preferencia al punto de ebullición del disolvente usado. A este respecto se elimina por destilación de forma constante el disolvente de la mezcla de reacción, se condensa fuera del recipiente de reacción en un separador de agua, se separa el agua arrastrada y luego se devuelve a la mezcla de reacción. El final de la reacción se alcanza cuando se haya separado una cantidad de agua correspondiente al grado de conversión deseado o alcance el índice de ácido de la mezcla de reacción el valor correspondiente al grado de conversión deseado. El índice de ácido alcanza luego entre 0,1 y 15, preferiblemente entre 1 y 5 mg de hidróxido de potasio por gramo de mezcla de reacción. A continuación se puede neutralizar, precipitar y/o separar por filtración dado el caso el catalizador de esterificación, dado el caso se puede separar por destilación el disolvente y hacer reaccionar el ácido residual con compuestos epoxi, que pueden portar dado el caso grupos insaturados. En una variante preferida se añaden por mol de ácido residual de 0,8 a 1,5, preferiblemente de 0,9 a 1,1 mol de metacrilato de glicidilo y a continuación de 70 a 130, preferiblemente de 80 a 110° C, hasta alcanzar un índice de ácido por debajo de 3, preferiblemente por debajo de 1 mg de hidróxido de potasio por gramo de mezcla de reacción.

Si aún no se hubiese separado por destilación el disolvente antes de la reacción con el compuesto epoxi, entonces se separa este tras esta reacción. Se prefiere a este respecto que se destile a presión reducida hasta que el punto de inflamación de una muestra se encuentre por encima de 100° C.

En una variante igualmente conocida en principio se pueden usar en lugar de la esterificación del ácido y el poliol también procedimientos de transesterificación. El principio de este procedimiento se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 4019788. A este respecto se usan en lugar del ácido (met)acrílico sus ésteres con alcoholes de bajo peso molecular como, por ejemplo, metanol o etanol. Tampoco se escinde agua alguna, sino que se elimina por destilación la mayor parte del alcohol de bajo peso molecular de la mezcla de reacción. En este procedimiento se puede prescindir del agente de arrastre azeotrópico.

Los ésteres parciales con funcionalidad hidroxilo que se generan a partir de distintos polioles oxalquilados y ácido (met)acrílico muestran normalmente una viscosidad dinámica por debajo de 1000 mPas a 23° C, son transparentes y claros como el agua o ligeramente coloreados. Estos productos se hacen reaccionar en una segunda etapa de reacción con un di- y/o poliisocianato, en adelante designados como poliisocianato.

Dado el caso se pueden usar además de los ésteres parciales con funcionalidad hidroxilo de distintos polioles oxalquilados y ácido (met)acrílico otros compuestos reactivos con isocianatos. Para los uretanoacrilatos de acuerdo con la invención se limita sin embargo su cantidad: por equivalente de isocianato se tienen en cuenta menos de 0,4 equivalentes, preferiblemente menos de 0,2 equivalentes de compuestos reactivos con isocianatos.

Tales compuestos pueden ser: un éster que presenta grupo hidroxilo libre del ácido acrílico o ácido metacrílico con alcoholes dihidroxílicos como, por ejemplo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, 2- ó 3-hidroxipropilo o 2-, 3- ó 4-hidroxibutilo, así como sus productos de reacción con lactonas como, por ejemplo, ϵ -caprolactona o también mezclas discrecionales de compuestos del tipo de (ciclo)alcanodiolos (es decir, alcoholes dihidroxílicos con grupos hidroxilo unidos (ciclo)alifáticamente) de intervalo de peso molecular de 62 a 286 como, por ejemplo, etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, ciclo-hexano-1,4-dimetanol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 2-etil-2-butilpropanodiol, 2-dietil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,5-dimetil-1,6-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, (3-hidroxil-2,2-dimetilpropil)-3-hidroxil-2,2-dimetilpropionato, dioles que contienen oxígeno de éter como, por ejemplo, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilen-, polipropilen- o polibutilenglicoles con un peso molecular máximo de aproximadamente 2000, preferiblemente de aproximadamente 1000 y con especial preferencia de aproximadamente 500. Se pueden tener en cuenta productos de reacción de los dioles anteriormente citados con ϵ -caprolactona u otras lactonas al igual que con dioles. Además se pueden usar dioles de poliéster conocidos de dioles obtenidos previamente y ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o preferiblemente (ciclo)alifáticos o sus anhídridos como, por ejemplo, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido malónico, ácido succínico, anhídrido de ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido dodecandioico, ácidos grasos diméricos hidrogenados.

Se prefiere especialmente sin embargo renunciar a los compuestos reactivos con isocianato anteriores.

Poliisocianatos adecuados son poliisocianatos orgánicos conocidos de la química del poliuretano discrecionales con grupos isocianato unidos alifática, cicloalifática y/o aromáticamente, que presentan preferiblemente un peso molecular de 144 a 1000, preferiblemente de 168 a 300. Son adecuados, por ejemplo, butilenodiisocianato, hexametilenodiisocianato (HDI), isoforondisocianato (IPDI), 3(4)-isocianatometil-metilciclohexil-isocianato (IMCI), trimetilhexametilen-diisocianato (=2,2, 4 y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiisocianato), los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metano (H_{12} MDI) isoméricos, los bis(isocianato-metil)-metilciclohexano isoméricos, isocianatometil-1,8-octanodiisocianato, 1,4-ciclo-hexilenodiisocianato, 1,4-fenilenodiisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluenediisocianato (TDI), 1,5-naftilenodiisocianato, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), trifenilmetan-4,4',4"-triisocianato o sus derivados con estructura de uretano, isocianurato, alofanato, biuret, uretdiona, iminooxadiazindiona y/o mezclas de los mismos así como mezclas de di- y/o poliisocianatos alifáticos y aromáticos. Estos derivados presentan en general un peso molecular medio de aproximadamente 1000. La preparación de tales derivados se describe, por ejemplo, en los documentos US-A 3124605, US-A 3183112, US-A 3919218, US-A 4324879 o EP-A 798299.

Se prefieren usar HDI, IPDI, TDI, H_{12} MDI y/o poliisocianatos que presentan grupos isocianato obtenidos mediante trimerización de HDI, TDI o TPDI. Se prefieren especialmente HDI e IPDI y su mezcla.

Los poliisocianatos se consideran en una relación de equivalentes de grupo isocianato a grupo hidroxilo de 1 a 1 hasta 1 a 3, preferiblemente de 1 a 1 hasta 1 a 2, con especial preferencia de 1 a 1 hasta 1 a 1,5. El grado de conversión se controla normalmente mediante seguimiento del contenido de isocianato de la mezcla de reacción. A tal fin se pueden llevar a cabo tanto medidas espectroscópicas (espectros de infrarrojo o de infrarrojo cercano)

como también análisis químico (valoraciones) de muestras recogidas. Se prefiere la reacción hasta un contenido en isocianato de 0,2% o inferior. Se mantienen las temperaturas de reacción de 20 a 100° C, con especial preferencia de 50 a 80° C. Los componentes de partida se pueden hacer reaccionar en la realización en secuencia discrecional. La reacción se realiza preferiblemente en presencia de catalizadores adecuados para la reacción de uretanización como, por ejemplo, octoato de estaño (II), dilaurato de dibutilestano o aminas terciarias como diazabicyclooctano.

Los uretanoacrilatos así obtenidos se usan de forma ventajosa como componente principal de agentes de recubrimiento. Estos agentes de recubrimiento pueden contener además agentes complementarios y coadyuvantes, por ejemplo, iniciadores conocidos, que pueden desencadenar una polimerización por radicales tras irradiación con radiación de alta energía como por ejemplo luz UV. Tales fotoiniciadores se describen, por ejemplo, en P. K. T. Oldring (Ed.), *Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints*, Vol. 3, 1991, SITA Technology, Londres, (páginas 61-325). Son ejemplos 1-hidroxyciclohexil-fenil-cetona, bencilcetales como, por ejemplo, bencildimetilcetal, óxidos de acilfosfina como, por ejemplo, óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfina, óxidos de diacilfosfina, benzofenona y sus derivados. Estos se usan solos o en mezcla dado el caso también junto con otros acelerantes o co-iniciadores como aditivos calculados sobre partículas sólidas del sistema de recubrimiento en cantidades de 0,1 a 10 partes en peso, preferiblemente de 2 a 7 partes en peso, con especial preferencia de 3 a 4 partes en peso. La fotopolimerización se puede llevar a cabo en atmósfera inerte, pudiendo seleccionarse la cantidad de fotoiniciadores claramente inferior a la del endurecimiento al aire. Si los agentes de recubrimiento se endurecen mediante radiación de electrones, entonces se puede prescindir de fotoiniciadores.

Los agentes de recubrimiento se pueden mezclar con diluyentes como sustancias de complemento, que se (co)polimerizan igualmente en el endurecimiento con radiación UV. Tales diluyentes reactivos se describen en P. K. T. Oldring (Ed.), *Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints*, vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres, páginas 237-285. Como ejemplos son de citar los ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico, preferiblemente del ácido acrílico de los siguientes alcoholes. Alcoholes monohidroxílicos son los butanotes, pentanoles, hexanoles, heptanoles, octanoles, nonanoles y decanoles isoméricos, además de alcoholes cicloalifáticos como isobornol, ciclohexanol y ciclohexanoles alquilados, dicitlopentanol, alcoholes arilalifáticos como fenoxietanol y nonilfenoleanol, así como alcoholes tetrahidrofurfurílicos. Además se pueden usar derivados alcoxilados de estos alcoholes. Alcoholes dihidroxílicos son, por ejemplo, alcoholes como etilenglicol, propanodiol-1,2, propanodiol-1,3, dietilenglicol, dipropilenglicol, los butanodiolos isoméricos, neopentilglicol, hexanodiol-1,6, 2-etilhexanodiol y tripropilenglicol o también derivados alcoxilados de estos alcoholes. Alcoholes dihidroxílicos preferidos son hexanodiol-1,6, dipropilenglicol y tripropilenglicol. Alcoholes trihidroxílicos son glicerina o trimetilolpropano o sus derivados alcoxilados. Se prefiere glicerina propoxilada. Debido a que los uretanoacrilatos de acuerdo con la invención son comparativamente de baja viscosidad, se necesita en comparación con los uretanoacrilatos del estado de la técnica frecuentemente menos diluyente reactivo para alcanzar la misma viscosidad.

Adicionalmente se puede mezclar el agente de recubrimiento preparado de acuerdo con la invención con adyuvantes y aditivos (sustancias de complemento) de distinto tipo. A estos pertenecen cargas, pigmentos, colorantes, agentes de pulido, agente de mateado, agentes de desaireación como poliácridatos, adhesivos como aminoalquiltrialcoxisilanos y agentes de nivelación como polisiloxanos, que se usan en las cantidades habituales en las técnicas de recubrimiento. Para la mejora de la resistencia frente a las inclemencias climatológicas como, por ejemplo, luz solar se pueden añadir agentes fotoprotectores como absorbedores de radiación UV y aminas estéricamente impedidas en las cantidades habituales. Con el uso de absorbedores de radiación UV se debe usar como fotoiniciador la mayoría de las veces parcialmente uno de tipo de absorción a alta longitud de onda. El uso de agentes fotoprotectores y los distintos tipos se describen, por ejemplo, en A. Valet, *Lichtschutzmittel für Lacke*, Vincentz Verlag, Hannover, 1996. Además es posible el uso de disolventes inertes en lo referente a la polimerización por radicales, que se separan luego entre recubrimientos y endurecimientos dado el caso con incorporación de calor.

Los agentes de recubrimiento que contienen los uretanoacrilatos de acuerdo con la invención son adecuados para la producción de recubrimientos, revestimientos y pinturas de alta calidad sobre diversos sustratos como, por ejemplo, papel, cartón, cuero, material textil, vidrio, plásticos, metal, por ejemplo, planchas de aluminio o acero, que se ha sometido dado el caso con un pretratamiento, metal también en forma de las denominadas "bobinas", madera en particular parquet o materiales de madera como, por ejemplo, placas de fibra de densidad media, materiales de plástico como, por ejemplo, policarbonato o láminas de poli(cloruro de vinilo) (PVC), materiales minerales, por ejemplo, cemento, arcilla, minerales, cerámica o sustratos de los materiales citados que ya se han recubierto, por ejemplo, automóviles o piezas de automóviles. Se pueden recubrir también sustratos que se componen de varios de los materiales citados. Son especialmente adecuados los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención para el recubrimiento resistente a la abrasión de materiales que se usan para pavimentos. Particularmente son madera para parquet y láminas de PVC.

La aplicación del agente de recubrimiento sobre el material que se va a recubrir se realiza con los procedimientos habituales y conocidos en la tecnología de pinturas como pulverización, rasquetado, laminado, vertido, inmersión, centrifugación y pulverización (Vacumat). El endurecimiento del agente de recubrimiento líquido se realiza mediante irradiación mediante radiación ultravioleta o radiación de electrones. A tal fin se aproxima el material recubierto, por ejemplo, a un equipo de irradiación de media presión de plata. El endurecimiento por radiación UV se realiza de forma conocida y se describe, por ejemplo, en P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, volumen 1, 1991, SITA Technology, Londres, S. 167-269.

Ejemplos

Ésteres parciales de poliol oxalquilado y ácido acrílico:

A) En un equipo con separador de agua, agitador, entrada de gases y termómetro se introducen con circulación de aire a través de la mezcla (un volumen del aparato por hora) y paso de nitrógeno por encima (el doble del volumen del aparato por hora) 860,6 g de un poliéter iniciado con trimetilolpropano, etoxilado en promedio 12 veces (índice de hidroxilo 255, viscosidad dinámica 265 mPa·s a 23° C), 214,2 g de un poliéter iniciado con trimetilolpropano, etoxilado en promedio 4 veces (índice de hidroxilo 550, viscosidad dinámica 505 mPa·s a 23° C), 309,6 g de ácido acrílico, 9,3 g de ácido 4-toluenosulfónico, 3,9 g de 4-metoxi-fenol, 0,3 g de 2,5-di-terc-butilhidroquinona y 560,1 g de isooctano. La mezcla de reacción se calienta a temperatura de reflujo (aproximadamente 94-108° C) y se mantienen con fuerte reflujo, hasta que haya alcanzado el índice de ácido un valor menor de 4,5. Durante este tiempo se separa una cantidad de agua de aproximadamente 77 g. A continuación se enfría la mezcla de reacción hasta 50° C. A 50° C se aplica lentamente vacío y se separa el disolvente por destilación, hasta los 90° C y se deja de aplicar el vacío (< 5 kPa). Tras aireación se añade sin interrupción con agitación 26,3 g de metacrilato de glicidilo. Se agita durante una hora a 100° C, el índice de ácido del producto se encuentra por debajo de 2, el índice de hidroxilo entre 80 y 90.

B) Se repite el ensayo A) con la diferencia de que en lugar del poliéter iniciado con trimetilolpropano etoxilado en promedio 4 veces, se usa ahora 214,2 g de un poliéter iniciado con trimetilolpropano, propoxilado en promedio 3 veces (índice de hidroxilo 550, viscosidad dinámica 1800 mPa·s a 23° C).

Uretanoacrilatos

Según la siguiente tabla se introducen respectivamente en un aparato con agitador, entrada para gases y termómetro con circulación de aire a través de la mezcla de reacción (un volumen del aparato por hora) y paso de nitrógeno por encima (el doble del volumen del aparato por hora) el éster parcial de poliol oxalquilado y ácido acrílico, así como 0,1% en peso sobre la mezcla de reacción total de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y 0,05% en peso sobre la mezcla de reacción total de etilhexoato de estaño (II) y se calienta con agitación a 55° C. Se añaden luego por goteo los isocianatos correspondientes de modo que se mantenga con la reacción exotérmica una temperatura de 55 a 60° C. Tras finalizar la dosificación (aprox. 1 hora) se ajusta la temperatura a 60° C y se mantiene hasta que el contenido en NCO se encuentre por debajo de 0,1% (aprox. 8 horas).

Preparación de uretanoacrilatos				Ensayo de pintura	
Ejemplo nº	Éster parcial	Isocianato	Viscosidad [23° C]	Abrasión	Resistencia
1	A [450,9 g]	Mezcla de TDI [25,0 g] y HDI [24,2 g]	2600 mPas	7900 ciclos por 100 µm de capa	1 (NaOH) / 2 (etanol)
2	B [430,0 g]	IPDI [62,0 g]	4300 mPas	5600	1/3
3	A [450,9 g]	Primero HDI [24,2 g], luego TDI [50,0 g]	3100 mPas	10100	1/2
4	A [444,1 g]	IPDI [56,0 g]	8000 mPas	7300	1/2
5	A [450,0 g]	TDI [50,0 g]	5600 mPas	7000	1/2
Comparación ajuste ejemplo 6 del documento EP-A 53749				4000	1/2
Comparación ajuste ejemplo 3 del documento EP-A 53749				4300	1/2
TDI-Desmodur T80, Bayer AG, Leverkusen, DE; HDI-Desmodur H, Bayer AG, Leverkusen, DE; IPDI-Desmodur I, Bayer AG, Leverkusen, DE.					

- 5 Se aplicaron 85 partes en peso de uretanoacrilato respectivamente con 16 partes en peso de diacrilato de dipropilenglicol (BASF AG, Ludwigshafen, DE) y 2,5 partes en peso de fotoiniciador Darocur® 1173, Ciba Spezialitätenchemie, Lampertheim, DE, sobre placas de fibra de densidad media (MDF) decapadas mediante rasqueta de espiral y se endureció mediante luz UV (dispositivo de banda, 1 fuente de radiación, 80 W/cm de lámpara [fuente de radiación CK, IST, Metzingen, DE]). Para el ensayo de abrasión se dispusieron los revestimientos como sigue: una vez recubridor manual #2 [aprox. 18 µm], 2 pasadas con velocidad de banda de 15 m/min, luego dos veces recubridor manual #3 [aprox. 30 µm] y 1 pasada a velocidad de banda de 5 m/min. La densidad de capa obtenida se determinó microscópicamente (microscopía óptica). Para el ensayo de resistencia se prepararon revestimientos mediante rasqueta de espiral de aproximadamente 120 µm sobre MDF y se endureció con una pasada a velocidad de banda de 5 m/min.
- 10
- 15 El ensayo de abrasión se realizó con un Taber Abraser modelo 5130 y un Taber Abraser Grit Feeder, modelo 155, ambos de la compañía Erichsen, con óxido de aluminio (Alodur EPL) de la compañía Treibacher Schleifmittel, Villach, AT, que se tamizó (200 µm de abertura de malla) y se secó (1 hora, 80° C). El ensayo de abrasión se llevó a cabo según las instrucciones de uso BA 155/D-VI/1995 de la compañía Erichsen a 1000 g de carga por eje, nivel de dispersión 85 (que corresponde a 34 g por 100 revoluciones). La calibración se realizó con una placa de acrílo. Se encontraron a 2000 revoluciones abrasión de 142 mg (valor teórico 127 ± 18 mg). Se midió respectivamente el número de ciclos hasta la degradación del recubrimiento. Junto el grosor de capa medida se obtuvo el número indicado de ciclos por 100 µm de capa.
- 20 Los ensayos de resistencia se llevaron a cabo con etanol acuoso al 48% y sosa cáustica al 16%. Se cubrieron respectivamente con tapones de algodón empapados durante 16 horas los recubrimientos. A continuación se secaron las superficies con un paño suave y seco y se inspeccionó visualmente. El resultado se registró en forma de notas (0 no modificado hasta 5 destruido).

REIVINDICACIONES

1. Uretanoacrilatos de baja viscosidad que se endurecen con radiación que se obtienen mediante reacción de un di- y/o poliisocianato con un éster parcial con funcionalidad hidroxilo de ácido acrílico y/o metacrílico basado en una mezcla de distintos polioles oxalquilados con tres o más grupos hidroxilo, caracterizados porque la mezcla de los polioles oxalquilados se compone de 25 a 75% en moles de un grado de oxalquilación entre 3 y 5 así como de 75 a 25% en moles de poliol de poliol de un grado de oxalquilación entre 8 y 25.
2. Uretanoacrilatos según la reivindicación 1, caracterizados porque se encuentran libres de acrilatos y metacrilatos de hidroxil-alquilo C₁₋₄.
3. Uretanoacrilatos según la reivindicación 1, caracterizados porque la mezcla de los polioles oxalquilados se compone de 30 a 45% en moles de poliol de un grado de oxalquilación entre 3 y 5 así como de 70 a 55% en moles de poliol de un grado de oxalquilación entre 8 y 15.
4. Uretanoacrilatos según la reivindicación 1, caracterizados porque se usa una mezcla de di- y/o poliisocianatos alifáticos y aromáticos.
5. Procedimiento para la preparación de uretanoacrilatos que se endurecen con radiación de baja viscosidad según la reivindicación 1, caracterizado porque en la primera etapa se esterifican polioles oxalquilados parcialmente con ácido acrílico y/o metacrílico [en adelante designado como ácido (met)acrílico] y se hace reaccionar en la segunda etapa con di- y/o poliisocianatos.
6. Uso de los uretanoacrilatos como componente de agentes de recubrimiento que se endurecen con la influencia de radiación de alta energía.
7. Uso de los uretanoacrilatos según la reivindicación 1 para el recubrimiento de papel, cartón, cuero, material textil, vidrio, metal y plásticos.
8. Uso de los uretanoacrilatos según la reivindicación 1 para el recubrimiento de pavimentos de suelos de madera, suelos de PVC y suelos de parquet de madera y plásticos.