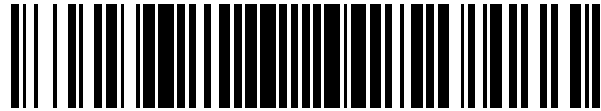


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 894**

51 Int. Cl.:

C09D 175/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04028095 .0**

96 Fecha de presentación: **26.11.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1541649**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.06.2005**

54 Título: **Agente de recubrimiento**

30 Prioridad:

09.12.2003 DE 10357713

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

30.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

30.11.2012

73 Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)
51368 Leverkusen , DE**

72 Inventor/es:

**WEIKARD, JAN;
MUNDSTOCK, HOLGER y
SCHMITZ, JÖRG**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 391 894 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

Agente de recubrimiento

La presente invención se refiere a agentes de recubrimiento que contienen disolvente de secado rápido, a su preparación y uso.

5 Estos agentes de recubrimiento pueden curarse con radiación actínica y se usan especialmente en el pintado de reparación de automóviles. Los barnices curables con radiación actínica son conocidos como agentes de recubrimiento altamente productivos. Una desventaja de estos barnices, especialmente en los sistemas que se basan en la fotopolimerización de acrilatos o metacrilatos, es que sólo curan objetos en las zonas de la superficie del objeto recubierto que han sido irradiadas con una dosis e intensidad suficientes. Por tanto, para objetos
10 moldeados más complicados se usan preferiblemente los llamados agentes de recubrimiento de curado dual ("Dual Cure") que, además de la fotopolimerización, también disponen de un mecanismo de curado independiente de la irradiación, por ejemplo, una reacción de reticulación de poliisocianatos con polioles. Sin embargo, esta última normalmente transcurre muy lentamente (>24 h) a temperatura ambiente, a temperaturas de 130 °C en el transcurso de aproximadamente 30 min. Para algunas aplicaciones, especialmente para el recubrimiento de objetos
15 sensibles a la temperatura o de objetos que no pueden calentarse económicamente a temperaturas de aproximadamente 130 °C debido a su tamaño y geometría, también se requiere un curado del barniz sin calentamiento y dado el caso sin irradiación en el transcurso de poco tiempo para que formas tridimensionales y partes de los cuerpos que van a recubrirse que escapan de una exposición debido a su geometría también puedan proveerse de un recubrimiento curado.

20 Especialmente en el pintado de reparación de automóviles, pero también para otros procesos de barnizado realizados artesanalmente, hay dudas considerables de si, por motivos de costes y motivos de higiene en el trabajo, los emisores de alta y media presión de mercurio normalmente usados, por ejemplo, en el barnizado de madera/mobiliario industrial o para el curado de tintas de imprenta también pueden usarse en el sector artesanal. Aquí se usan más bien emisores móviles baratos con emisiones limitadas la mayoría de las veces al intervalo designado UV-A del espectro electromagnético cuya dosis e intensidad es esencialmente más baja. Por tanto, se
25 buscan agentes de recubrimiento que también muestren un secado o curado rápido en la irradiación con luz UV-A en zonas no irradiadas o no suficientemente irradiadas. Además, la proporción de disolventes orgánicos volátiles en el agente de recubrimiento listo para ser usado será lo más baja posible en la aplicación por pulverización normalmente usada.

30 El documento WO 00/063 015 enseña la preparación de una lámina compuesta que puede embutirse profundamente que presenta un recubrimiento curable por radiación en el que está contenido un aglutinante con una temperatura de transición vítrea (T_g) superior a 40 °C. Los agentes de recubrimiento usados presentan viscosidades muy altas, no se describe una aplicación por pulverización a temperatura ambiente. El curado por radiación se realiza con radiación UV de alta energía o radiación electrónica, la mayoría de las veces a elevada
35 temperatura, no se describe un curado exclusivamente con radiación UV-A.

Se encontró que los agentes de recubrimiento que contienen disolvente que contienen determinados acrilatos y/o metacrilatos de uretano, denominados a continuación (met)acrilatos de uretano, con una alta temperatura de transición vítrea y viscosidad en disolución comparativamente baja disponen de una reactividad muy buena en la irradiación con luz UV-A y un secado muy rápido en zonas no irradiadas.

40 En consecuencia, son objeto de la invención agentes de recubrimiento según la reivindicación 1.

Además, es objeto de la invención la preparación de los agentes de recubrimiento y su uso para el recubrimiento de distintos sustratos, así como los sustratos recubiertos con los agentes de recubrimiento según la invención.

Los agentes de recubrimiento según la invención pueden curarse puros mediante la polimerización por radicales inducida por radiación o adicionalmente reticularse por mecanismos independientes de radiación como reacciones de (poli)adición o eventualmente también de policondensación. Adicionalmente también es posible un curado por
45 influencia de oxígeno. Se prefieren aquellos mecanismos de reticulación que transcurren completamente a bajas temperaturas, especialmente inferiores a 60 °C, en el transcurso de ocho horas hasta que también se cura de forma seca al tacto el recubrimiento no irradiado. Es especialmente la reacción de isocianato-hidroxilo y la reacción de isocianato con componentes aminos. Dependiendo de la presencia y el tipo del mecanismo de reticulación adicional es apropiado preparar el agente de recubrimiento separado en varios componentes y reunir éstos poco
50 antes del recubrimiento. O puede ser apropiado enmascarar o bloquear al menos una funcionalidad química que sirve para la reticulación sin irradiación. Ejemplos son determinados poliisocianatos bloqueados que reaccionan a bajas temperaturas, especialmente inferiores a 60 °C (por ejemplo, el documento WO 03/004 545), o compuestos polihidroxílicos enmascarados como, por ejemplo, determinados compuestos de ortoéster u oxazolidina como los

compuestos de ortoéster cíclicos o bisoxazolidinas de uretano descritos en el documento EP A 0 882 106 como, por ejemplo, endurecedores OZ (Bayer AG, Leverkusen, GE) que bajo la influencia del agua, especialmente de humedad del aire, liberan grupos químicos capaces de reaccionar con isocianatos.

5 Los poliuretanos amorfos usados según la invención de una temperatura de transición vítrea de 35 a 100 °C, preferiblemente de 40 a 76 °C, especialmente preferiblemente de 40 a 52 °C, son preferiblemente lineales, pero también pueden ser ramificados y pueden no llevar más grupos funcionales o llevar preferiblemente otros grupos funcionales. Grupos funcionales preferidos son aquellos que son constituyente de los mecanismos de curado químico de los agentes de recubrimiento según la invención. Especialmente son los grupos hidroxilo, isocianato y/o polimerizables por radiación actínica como, por ejemplo y preferiblemente, grupos (met)acrilato. Se prefieren especialmente poliuretanos que influyen a ser posible poco en el contenido de sólidos del agente de recubrimiento ajustado con disolvente a la viscosidad de procesamiento. Aproximadamente son especialmente aquellos poliuretanos que presentan una baja viscosidad de fusión. Poliuretanos especialmente preferidos se dan a conocer en el documento WO 03/044 111 como aglutinantes para barnices en polvo de curado por UV. La definición de grupos blandos dada a conocer en este documento también vale correspondientemente para los poliuretanos del agente de recubrimiento según la invención.

Además del poliuretano amorfo descrito, los agentes de recubrimiento según la invención pueden contener otros componentes, conteniendo al menos uno de los componentes A2 a A4 y/o el poliuretano amorfo uno o varios grupos funcionales que reaccionan bajo polimerización con compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de radiación actínica:

20 A1) al menos un fotoiniciador,

A2) dado el caso al menos un compuesto que presenta al menos un grupo reactivo con isocianato y dado el caso uno o varios grupos funcionales, que reacciona bajo polimerización con compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de radiación actínica,

25 A3) dado el caso poliisocianatos que contienen dado el caso uno o varios grupos funcionales que reaccionan bajo polimerización con compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de radiación actínica

A4) dado el caso compuestos que llevan grupos funcionales que reaccionan bajo polimerización con compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de radiación actínica y que no presentan ni grupos isocianato ni grupos reactivos con isocianato,

30 A5) dado el caso catalizadores y

A6) dado el caso coadyuvantes y aditivos.

Los fotoiniciadores A1 son iniciadores activables por radiación actínica que desencadenan una polimerización por radicales de los grupos polimerizables correspondientes. A este respecto se prefieren fotoiniciadores que se activan por luz UV-A y/o visible. Los fotoiniciadores son compuestos comercialmente disponibles en sí conocidos diferenciándose entre iniciadores unimoleculares (tipo I) y bimoleculares (tipo II). Los sistemas (de tipo I) son, por ejemplo, compuestos de cetona aromáticos, por ejemplo, benzofenonas en combinación con aminas terciarias, alquilbenzofenonas, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michler), antrona y benzofenonas halogenadas o mezclas de los tipos mencionados. También son adecuados iniciadores (de tipo II) como benzoína y sus derivados, bencilcetales, óxidos de acilfosfina, por ejemplo, óxido de 2,4,6-trimetil-benzoildifenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, ésteres de ácido fenilgloxílico, canforquinona, α -aminoalquilfenonas, α,α -dialcoxiacetofenonas y α -hidroxialquilfenonas. También puede ser ventajoso usar mezclas de estos compuestos. Dependiendo de la fuente de radiación usada para el curado, el tipo y la concentración deben adecuarse de un modo conocido para el experto. Se describe más detalladamente, por ejemplo, en P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, vol. 3, 1991, SITA Technology, Londres, pág. 61 - 328.

45 Los compuestos del componente A2) pueden ser monoméricos, oligoméricos o poliméricos y contener al menos uno, preferiblemente dos o más, grupos reactivos con isocianatos como, por ejemplo, grupos hidroxilo, amino, asparaginato y o tiol, se prefieren grupos hidroxilo.

50 Compuestos adecuados del componente A2) son dioles, trioles y/o polioles superiores alifáticos, aralifáticos o cicloalifáticos de bajo peso molecular de cadena corta, es decir, que contienen 2 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de dioles son etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, dietiloctanodiol isoméricos de posición, 1,3-butilenglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), (éster 2,2-

dimetil-3-hidroxi-propílico de) ácido 2,2-dimetil-3-hidroxi-propiónico. Ejemplos de trioles adecuados son trimetiloletano, trimetilolpropano o glicerina. Alcoholes de mayor funcionalidad adecuados son ditrimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol o sorbitol.

5 También son adecuados polioles de mayor peso molecular como poliolésteres, polioléteres, resinas acrílicas hidroxifuncionales, poliuretanos hidroxifuncionales o híbridos correspondientes (véase Römpp Lexikon Chemie, pág. 465-466, 10ª edición, 1998, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart).

Además, como compuestos del componente A2) pueden usarse todos los compuestos solos o en mezclas discretionales que presentan al menos un grupo reactivo con isocianatos y al menos una función insaturada que reacciona con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de radiación actínica.

10 Preferiblemente se usan derivados de ácido carboxílico α,β -insaturados como acrilatos, metacrilatos, maleatos, fumaratos, maleimidias, acrilamidas, así como éteres vinílicos, éteres propenílicos, éteres alílicos y compuestos que contienen unidades de dicitropentadienilo que presentan al menos un grupo reactivo con isocianatos, éstos son con especial preferencia acrilatos y metacrilatos con al menos un grupo reactivo con isocianatos.

15 Como acrilatos o metacrilatos hidroxifuncionales se consideran, por ejemplo, compuestos como (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, mono(met)acrilatos de poli(óxido de etileno), mono(met)-acrilatos de poli(óxido de propileno), mono(met)acrilatos de poli(óxido de alquileno), mono(met)acrilatos de poli(ϵ -caprolactona) como, por ejemplo, Tone[®] M100 (Dow, Schwalbach, GE), (met)acrilato de 2-hidroxi-propilo, (met)acrilato de 4-hidroxi-butilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo, los mono, di o tetraacrilatos hidroxifuncionales de alcoholes polihidroxílicos como trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetilolpropano etoxilado, propoxilado o alcoxilado, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol o sus mezclas técnicas.

20 Además, son adecuados compuestos que contienen grupos acrilato y/o metacrilato insaturados oligoméricos o poliméricos reactivos con isocianatos solos o en combinación con los compuestos monoméricos previamente mencionados. A este respecto se usan preferiblemente poliésteracrilatos que contienen grupos hidroxilo con un contenido de OH de 30 a 300 mg de KOH/g, preferiblemente de 60 a 200, con especial preferencia de 70 a 120.

25 La preparación de poliésteracrilatos se describe en los documentos DE-A 4 040 290 (pág. 3, línea 25 – pág. 6, línea 24), DE-A-3 316 592 (pág. 5, línea 14 – pág. 11, línea 30) y P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres, pág. 123 - 135.

30 También pueden usarse los epoxi(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo en sí conocidos con contenidos de OH de 20 a 300 mg de KOH/g, preferiblemente de 100 a 280 mg de KOH/g, con especial preferencia de 150 a 250 mg de KOH/g o (met)acrilatos de poliuretano que contienen grupos hidroxilo con contenidos de OH de 20 a 300 mg de KOH/g, preferiblemente de 40 a 150 mg de KOH/g, con especial preferencia de 50 a 100 mg de KOH/g o poliácilatos acrilados con contenidos de OH de 20 a 300 mg de KOH/g, preferiblemente de 40 a 150 mg de KOH/g, con especial preferencia de 50 a 100 mg de KOH/g, así como sus mezclas entre sí y mezclas con poliésteres insaturados que contienen grupos hidroxilo, así como mezclas con poliéster(met)acrilatos o mezclas de poliésteres insaturados que contienen grupos hidroxilo con poliéster(met)acrilatos. Aquellos compuestos también se describen en P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres pág. 37 - 56. Los epoxi(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo se basan especialmente en productos de reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con epóxidos (compuestos de glicidilo) de bisfenol A, bisfenol F, hexanodiol y/o butanodiol monoméricos, oligoméricos o poliméricos o sus derivados etoxilados y/o propoxilados. Los poliácilatos acrilados pueden prepararse, por ejemplo, mediante reacción de poliácilatos con funcionalidad glicidilo con ácido (met)acrílico.

35 Los poliisocianatos A3) son di- o poliisocianatos aromáticos, aralífáticos, alifáticos o cicloalifáticos. También pueden usarse mezclas de aquellos di- o poliisocianatos. Ejemplos de di- o poliisocianatos adecuados son butilendiisocianato, hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiisocianato, los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos o sus mezclas de contenido de isómero discrecional, isocianatometil-1,8-octanodiisocianato, 1,4-ciclohexilendiisocianato, los ciclohexanodimetilendiisocianatos isoméricos, 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluidilendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, 2,4'- o 4,4'-difenilmetanodiisocianato, trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato o sus derivados con estructura uretano, urea, carbodiimida, acilurea, isocianurato, alofanato, biuret, oxadiazintriona, uretdiona, iminooxadiazindiona y mezclas de los mismos. Se prefieren poliisocianatos basados en diisocianatos oligomerizados y/o derivatizados que se liberaron lo más ampliamente del diisocianato en exceso por procedimientos adecuados, especialmente los de hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato y los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos, así como sus mezclas. Se prefieren especialmente los isocianuratos oligoméricos e iminooxadiazindionas de HDI y sus mezclas, así como los isocianuratos oligoméricos de IPDI.

Los poliisocianatos A3) pueden contener dado el caso uno o varios grupos funcionales que reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de radiación actínica. Estos grupos pueden prepararse mediante reacción de los compuestos insaturados y reactivos con isocianatos mencionados en A2) con poliisocianatos saturados según procedimientos en sí conocidos como, por ejemplo, la uretanización y/o la alofanatización, prefiriéndose los compuestos insaturados y reactivos con isocianatos monoméricos mencionados en A2).

Como compuestos del componente A4) pueden usarse monómeros o polímeros modificados que reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de radiación actínica. La modificación se realiza según procedimientos en sí conocidos. En la modificación, funcionalidades químicas correspondientes se introducen en las moléculas. Derivados de ácido carboxílico α,β -insaturados adecuados como acrilatos, metacrilatos, maleatos, fumaratos, maleimidias, acrilamidias, además de éteres vinílicos, éteres propenílicos, éteres alílicos y compuestos que contienen unidades de dicitropentadienilo. Se prefieren acrilatos y metacrilatos. Ejemplos contienen los diluyentes reactivos conocidos en la tecnología de curado por radiación (véase Römpp Lexikon Chemie, pág. 491, 10ª edición, 1998, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) o los aglutinantes conocidos en la tecnología de curado por radiación como poliéteracrilatos, poliésteracrilatos, acrilatos de uretano, epoxiacrilatos, acrilatos de melamina, acrilatos de silicona, acrilatos de policarbonato y poliácilatos acrilados, en tanto que éstos presenten un contenido de grupos hidroxilo inferior a 30, preferiblemente inferior a 20, con especial preferencia inferior a 10 mg de KOH/g.

A modo de ejemplo son de mencionar los ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico como constituyente de A4), preferiblemente de ácido acrílico, de los siguientes alcoholes. Los alcoholes monohidroxílicos son los butanoles, pentanoles, hexanoles, heptanoles, octanoles, nonanoles y decanoles isoméricos, además de alcoholes cicloalifáticos como isobornol, ciclohexanol y ciclohexanoles alquilados, dicitropentanol, alcoholes arilalifáticos como fenoxietanol y nonilfeniletanol, así como alcoholes tetrahidrofurfurílicos. Además, pueden usarse derivados alcoxilados de estos alcoholes, alcoholes dihidroxílicos como, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, los butanodiolos isoméricos, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2-etilhexanodiol y tripropilenglicol o también derivados alcoxilados de estos alcoholes. Los alcoholes dihidroxílicos preferidos son 1,6-hexanodiol, dipropilenglicol y tripropilenglicol. Alcoholes de mayor funcionalidad son glicerina, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, pentaeritrol o dipentaeritrol o sus derivados alcoxilados.

Los catalizadores conocidos en la química de los isocianatos pueden usarse conjuntamente como constituyente de A5) para acelerar el curado de isocianatos con los compuestos A2) reactivos con isocianatos respectivos. A este respecto, en el caso de los isocianatos sin bloquear son adecuados aminas terciarias, compuestos de estaño, cinc o bismuto, especialmente trietilamina, 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano, dioctoato de estaño o dilaurato de dibutilestaño.

El experto puede ajustar la cantidad del catalizador A5) a los requisitos del curado siendo de considerar especialmente la temperatura de curado, la velocidad de curado requerida y, en el caso de grupos isocianato libres, dado el caso la vida útil. Cantidades adecuadas son, por ejemplo, del 0,01 al 2 % en peso, se prefiere el uso del 0,05 al 1 % en peso, se prefiere especialmente del 0,07 al 0,6 % en peso de catalizador referido al contenido total de sólidos.

Como componente A6), en la tecnología de barnices, pinturas, tintas de imprenta, pastas para juntas y adhesivos pueden estar contenidos aditivos o coadyuvantes habituales.

Aditivos que además pueden usarse son estabilizadores, agentes fotoprotectores como absorbentes de UV y aminas estéricamente impedidas (HALS), especialmente HALS N-aciladas como Sanduvor® 3058 (Clariant, Muttenz, CH) o Tinuvin® 622 (Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basilea, CH), además de antioxidantes, cargas, así como coadyuvantes de barnices, por ejemplo, agentes antisedimentantes, antiespumantes y/o humectantes, agentes nivelantes, diluyentes reactivos, plastificantes, catalizadores, codisolventes y/o espesantes, así como pigmentos, colorantes y/o agentes de mateado. El uso de agentes fotoprotectores y los distintos tipos se describen a modo de ejemplo en A. Valet, Lichtschutzmittel für Lacke, Vincentz Verlag, Hannover, 1996.

Las relaciones de poliuretano amorfo, A2), A3) y A4) pueden variarse en amplios límites. El secado físico se mejora por una alta proporción del poliuretano amorfo en el agente de recubrimiento. El curado en zonas no expuestas puede influirse adicionalmente por el otro mecanismo de reticulación. Si el componente A3) contiene muchos grupos isocianato y dado el caso reactivos y si las relaciones cuantitativas de los grupos reactivos con isocianatos en A2) y/o el poliuretano amorfo se adaptan correspondientemente - se prefiere una relación de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos con isocianato de 1:1 -, entonces aumenta la densidad de reticulación y, por tanto, la resistencia en la zona no irradiada. Si aumenta la proporción de A4) en el agente de recubrimiento, entonces empeora el secado físico. En las zonas no irradiada queda A4) sin reticular como plastificante. Por tanto, la cantidad de A4) está limitada preferiblemente a por debajo del 50 % en peso, especialmente a por debajo del 25 % en peso.

La proporción de poliuretano amorfo en el agente de recubrimiento asciende preferiblemente a más del 20 % en peso, especialmente a más del 35 % en peso.

5 Los agentes de recubrimiento según la invención pueden prepararse mezclando entre sí inicialmente todos los componentes que están libres de grupos isocianato y añadiendo los componentes que contienen grupos isocianato libres sólo inmediatamente antes de la aplicación sobre un sustrato.

10 Los agentes de recubrimiento según la invención pueden aplicarse mediante las técnicas habituales sobre los sustratos más diferentes como, por ejemplo, mediante pulverizado, laminado, aplicación con rasqueta, vertido, espolvoreado, pintura, impregnación, inmersión o mediante técnicas de impresión como impresión en hueco, flexográfica u impresión offset, así como mediante procedimientos de transferencia. Los sustratos adecuados son, por ejemplo, madera, metal, especialmente también metal como se usa en las aplicaciones de los llamados barnizados de hilos, bobinas, latas o recipientes, además de plástico también en forma de láminas, especialmente 15 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 según DIN 7728T1), papel, cuero, textiles, fieltro, vidrio, madera, materias derivadas de la madera, corcho, sustratos inorgánicamente unidos como planchas de madera y de fibrocemento, unidades electrónicas o sustratos minerales. También pueden barnizarse sustratos que están constituidos por materiales distintos de los previamente mencionados o sustratos ya recubiertos. También es posible aplicar los agentes de recubrimiento sólo temporalmente sobre un sustrato, luego curarlo parcial o completamente y desprenderlo de nuevo para preparar, por ejemplo, láminas.

20 Los agentes de recubrimiento según la invención se usan preferiblemente especialmente en el pintado de reparación de vehículos como automóviles, aviones, barcos y vehículos sobre raíles. Los vehículos mencionados están normalmente provistos de un pintado de varias capas, estando cada capa compuesta por diferentes agentes de recubrimiento. Si este pintado se daña, entonces es habitual realizar un pintado de reparación que también está constituido por varias capas. Los agentes de recubrimiento según la invención pueden usarse en formulaciones correspondientes en cada capa, especialmente en las llamadas imprimaciones o aparejos rellenadores y/o barnices transparentes. En el pintado de reparación se usan preferiblemente emisores de UV móviles, especialmente portátiles. Se prefieren aquellos emisores que no emiten o apenas emiten UV-C y sólo pequeñas proporciones de UV-B. Aquellos emisores pueden obtenerse, por ejemplo, de la empresa Dr. K. Hönle GmbH, GE, con el nombre UVAHAND, de la empresa Panacol-Elosol GmbH, GE, con el nombre Panacol H o Panacol F, así como de la 30 empresa H+S Autoshot, Canadá.

Los espesores de capa aplicados (antes del curado) se encuentran normalmente entre 0,5 y 5000 μm , preferiblemente entre 5 y 1500 μm , con especial preferencia entre 15 y 1000 μm . En el uso de disolventes, éste se elimina después de la aplicación mediante los procedimientos usuales.

35 El curado por radiación se realiza preferiblemente mediante acción de radiación de alta energía, es decir, radiación UV o luz del día, por ejemplo, luz de longitud de onda de 200 a 750 nm, o mediante irradiación con electrones de alta energía (radiación de electrones, 90 a 300 keV). Como fuentes de radiación para luz o luz UV sirven, por ejemplo, lámparas de vapor de mercurio de alta presión pudiendo estar el vapor de mercurio modificado mediante dopaje con otros elementos como galio o hierro. También son posibles láser, lámparas pulsadas, (conocidas por el nombre emisores de luz flash UV), lámparas de halógeno o emisores de excímeros. Los emisores pueden estar 40 instalados en una posición fija de manera que el artículo que va a irradiarse se pasa por la fuente de radiación mediante un dispositivo mecánico, o los emisores pueden ser móviles y el artículo que va a irradiarse no cambia su posición durante el curado. La dosis de radiación normalmente suficiente para la reticulación durante el curado UV se encuentra en el intervalo de 80 a 5000 mJ/cm^2 .

45 La irradiación también puede realizarse dado el caso con exclusión de oxígeno, por ejemplo, bajo atmósfera de gas inerte o atmósfera 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. Ejemplos de éstos son, por ejemplo, láminas de plástico, vidrio o líquidos como agua.

50 Dependiendo de la dosis de radiación y las condiciones de curado, el tipo y la concentración del iniciador dado el caso usado pueden variarse en la manera conocida para el experto.

Para el curado se usan preferiblemente especialmente los emisores de UV-A anteriormente descritos. Los fotoiniciadores se usan entonces en concentraciones del 0,1 al 15, con especial preferencia del 2,0 al 7,0 % en peso referido al sólido del recubrimiento. Para el curado de estos recubrimientos se usa preferiblemente una dosis de 200 a 3000 mJ/cm^2 , medida en el intervalo de longitud de onda de 200 a 600 nm.

Si el agente de recubrimiento según la invención contiene grupos isocianurato (componente A3), entonces se cura además mediante la acción de energía térmica. La energía térmica puede introducirse a este respecto mediante radiación, conducción térmica y/o convección en el recubrimiento usándose normalmente los emisores de infrarrojo, emisores de infrarrojo cercano y/o hornos usuales en la tecnología de los recubrimientos. En el caso de un pintado de reparación se prefieren emisores de infrarrojos o para el curado se omite el uso de una fuente de calor. Entonces, el calor ambiental presente para el curado gradual puede ser dado el caso suficiente de manera que no deba introducirse energía térmica adicional en el sistema. Además, también es posible en parte una reacción con la humedad del aire presente.

Como, en presencia de isocianatos, mediante la acción de radiación actínica y de energía térmica/calor medioambiental se ponen en marcha dos mecanismos químicos independientes, el orden de la radiación actínica/energía térmica y, por tanto, el orden en el que transcurren los mecanismos puede combinarse discrecionalmente. En primer lugar se elimina preferiblemente el disolvente orgánico y/o el agua dado el caso presente con los procedimientos habituales en la tecnología de los recubrimientos. En una variante preferida, a continuación se cura completa o parcialmente en primer lugar mediante la acción de radiación actínica. El curado térmico puede realizarse inmediatamente después o también más tarde, así como en el mismo lugar o en una ubicación separada.

Ejemplos

Todos los datos en porcentaje deben entenderse, a menos que se indique de otro modo, como porcentaje en peso (% en peso).

Índice de acidez: expresado en mg de KOH / g de muestra, valoración con 0,1 mol/l de disolución de NaOH con azul de bromotimol (disolución etanólica), cambio de color de amarillo a azul pasando por verde, basado en DIN 3682.

Índice de hidroxilo: expresado en mg de KOH / g de muestra, valoración con 0,1 mol/l de disolución met. de KOH después de acetilación fría con anhídrido de ácido acético con catálisis de dimetilaminopiridina.

Contenido de isocianato: expresado en %, valoración por retroceso con 0,1 mol/l de ácido clorhídrico después de la reacción con butilamina, basado en DIN EN ISO 11909.

Cromatografía de exclusión molecular (GPC): eluyente THF, detección RI, integración después del calibrado con patrones de poliestireno.

Viscosidades: viscosímetro rotacional, mediciones a 23 °C y 40 s⁻¹ de gradiente de cizallamiento.

Las temperaturas de transición vítrea se determinaron según DSC (calorimetría diferencial de barrido, de "differential scanning calorimetry") usándose una tasa de calentamiento de 10 K/min.

Preparación de componentes para ejemplos comparativos:

Ejemplo 1: Poliacrilato con funcionalidad glicidilo

Parte 1: En un recipiente de reactor a presión de acero V4A (acero de cromo-níquel 1.4571) se dispusieron 1200 g de acetato de butilo y se calentó a 155 °C (presión interna del reactor aproximadamente 2,7 bar (270 kPa)). En el transcurso de 3 h se dosificó luego una disolución de 924,0 g de metacrilato de glicidilo, 805,2 g de metacrilato de metilo y 818,4 g de acrilato de n-butilo. Al mismo tiempo se dosificó durante 3,5 h una disolución de 92,4 g de peróxido de di-terc-butilo (Peroxan® DB, Pergan GmbH, Bocholt, GE) en 160 g de acetato de butilo. Se agitó otra hora, se enfrió a 40 °C y finalmente se filtró por un filtro profundo T5500 (Seitz-Filter-Werke, Bad Kreuznach, GE).

Parte 2: En un matraz de tres bocas con condensador de reflujo, agitador y tubo de entrada de gas se dispusieron 175,9 g del producto obtenido previamente en la parte 1, 18,6 g de ácido acrílico, 0,20 g de 2-etilhexoato de estaño (Desmorapid® SO, Bayer AG Leverkusen, GE), 0,39 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 1,96 mg de 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-oxilo y 4,91 g de acetato de butilo y se calentó a 90 °C bajo entrada de nitrógeno y se hizo reaccionar 22 h. Se obtuvo un producto con una viscosidad de 670 mPas/23 °C a un contenido de sólidos del 66,1 %, un índice de OH de 88,7 mg de KOH/g y un índice de acidez de 4,8 mg de KOH/g.

Ejemplo 2: Poliacrilato con funcionalidad acrilóilo e hidroxilo

Se repitió el Ejemplo 1 con la diferencia de que en la parte 1 se usaron 1200 g de acetato de butilo, 636,9 g de metacrilato de glicidilo, 1401,1 g de metacrilato de metilo, 254,7 g de metacrilato de isobornilo y 254,7 g de acrilato de n-butilo, así como una disolución de 92,6 g de peróxido de di-terc-butilo (Peroxan® DB, Pergan GmbH, Bocholt, GE) en 160 g de acetato de butilo. En la parte 2 se usaron luego 928,1 g de la parte 1, 67,4 g de ácido acrílico, 1,84 g de 2-etilhexoato de estaño (Desmorapid® SO, Bayer AG Leverkusen, GE), 0,60 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol,

0,12 g de 2,5-di-terc-butil-hidroquinona y 1,84 g de p-metoxifenol y 4,91 g de acetato de butilo. Se obtuvo un producto con una viscosidad de 20300 mPas/23 °C a un contenido de sólidos del 65,2 %, un índice de OH de 59 mg de KOH/g y un índice de acidez de 5,7 mg de KOH/g.

Preparación de poliuretanos para el agente de recubrimiento según la invención

5 **Ejemplo 3:**

10 Precursor: En un matraz de tres bocas con condensador de reflujo, agitador y tubo de entrada de gas se dispusieron 907,3 g de isoforondiisocianato (Desmodur® I, Bayer AG, Leverkusen, GE), 0,34 g de dilaurato de dibutilestano (Desmorapid® Z, Bayer AG Leverkusen, GE), 0,68 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y se calentó a 50 °C. A continuación se dosificaron gradualmente 441,1 g de acrilato de 2-hidroxipropilo. Con la reacción fuertemente exotérmica se mantuvo una temperatura entre 50 y 65 °C. El producto se enfrió después de alcanzar un contenido de NCO del 14,8 %.

15 Acrilato de uretano: En un matraz de tres bocas con condensador de reflujo, agitador y tubo de entrada de gas se dispusieron 108,1 g del precursor, 0,10 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y 40,0 g de acetato de butilo y se calentó a 70 °C. A continuación se dosificaron gradualmente 11,5 g de etanodiol. Con la reacción fuertemente exotérmica se mantuvo una temperatura entre 70 y 75 °C. El producto se enfrió después de alcanzar un contenido de NCO del 0,1 %. Contenido de sólidos 74,1 %, viscosidad 33500 mPas / 23 °C, índice de color 35 APHA.

Ejemplo 4:

20 Precursor: En un matraz de tres bocas con condensador de reflujo, agitador y tubo de entrada de gas se dispusieron 1089,0 g de isoforondiisocianato (Desmodur® I, Bayer AG, Leverkusen, GE), 0,38 g de dilaurato de dibutilestano (Desmorapid® Z, Bayer AG Leverkusen, GE), 0,75 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y se calentó a 50 °C. A continuación se dosificaron gradualmente 409,1 g de acrilato de 2-hidroxipropilo. Con la reacción fuertemente exotérmica se mantuvo una temperatura entre 50 y 65 °C. El producto se enfrió después de alcanzar un contenido de NCO del 17,8 %.

25 Acrilato de uretano: En un matraz de tres bocas con condensador de reflujo, agitador y tubo de entrada de gas se dispusieron 669,9 g de precursor, 0,60 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y 200,0 g de acetato de butilo y se calentó a 70 °C. A continuación se dosificaron gradualmente 127,8 g de butanodiol. Con la reacción fuertemente exotérmica se mantuvo una temperatura entre 70 y 75 °C. El producto se enfrió después de alcanzar un contenido de NCO del 0,1 %. Contenido de sólidos 73,5 %, viscosidad 22000 mPas / 23 °C, índice de color 38 APHA.

Ejemplo 5:

30 En un matraz de tres bocas con condensador de reflujo, agitador y tubo de entrada de gas se dispusieron 669,9 g de precursor del Ejemplo 3, 0,52 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y 300,0 g de acetato de butilo y se calentó a 70 °C. A continuación se dosificaron gradualmente 97,5 g de glicerina. Con la reacción fuertemente exotérmica se mantuvo una temperatura entre 70 y 75 °C. El producto se enfrió después de alcanzar un contenido de NCO del 0,1 %. Contenido de sólidos 72,2 %, viscosidad 64000 mPas / 23 °C, índice de color 37 APHA, índice de hidroxilo 62 mg/g de KOH.

Preparación de agentes de recubrimiento según la invención, así como de agentes de recubrimiento para la comparación y recubrimientos a partir de los mismos

Ejemplo	Comparación				Según la invención			
	6	7	8	9	10	11	12	13
Producto del Ejemplo 1	50,0		50,0					
Producto del Ejemplo 2		50,0		50,0				
Producto del Ejemplo 3							100,0	
Producto del Ejemplo 4								100,0
Producto del Ejemplo 5					50,0	50,0		
PETIA							18,5	18,5

ES 2 391 894 T3

Ejemplo	Comparación				Según la invención			
	6	7	8	9	10	11	12	13
Fotoiniciador	4,8	4,3	7,6	6,1	4,7	6,6	10,5	10,5
DBTL	2,4	2,2	3,8	3,1	2,3	3,3	5,3	5,3
Acetato de etilo	10,0	25,0	19,9	34,9	20,0	27,6	50,0	48,0
N3390	15,9	11,4			12,1			
XP 2510			46,2	33,2		35,1		
LS 2337							12,7	12,7
Todos los datos en [g].								

PETIA es el producto de reacción técnico de pentaeritritol con ácido acrílico, que contiene grupos hidroxilo, de la empresa UCB, S.A., BE.

5 Como fotoiniciador se usó una mezcla de una alfa-hidroxicetona (Irgacure® 184, Ciba Speciality Chemicals, Basilea, CH) con un óxido de mono-acilfosfina (Lucerin® TPO, BASF AG, Ludwigshafen, GE) en la relación en peso 3:1, disuelto al 50 % en acetato de etilo.

DBTL representa la disolución al 1 % de dilaurato de dibutilestano (KEVER-KAT DBTL 162, Kever-Technologie GmbH & Co KG, Ratingen, GE) en acetato de etilo.

10 N3390 representa Desmodur® N3390 (Bayer AG, Leverkusen, GE) - poliisocianato alifático basado en hexametilendiisocianato con predominantemente unidades estructurales de isocianurato, al 90 % en acetato de butilo, contenido de NCO 19,6 %, viscosidad 650 mPas/23 °C.

XP 2510 representa Roskydal® UA XP 2510 (Bayer AG, Leverkusen, GE) - acrilato de uretano que contiene isocianato, al 90 % en acetato de butilo, contenido de NCO 6,7 %, viscosidad 16000 mPas/23 °C

15 LS 2337 representa Roskydal® UA VP LS 2337 (Bayer AG, Leverkusen, GE) - acrilato de uretano que contiene isocianato, al 100 %, contenido de NCO 12,5 %, viscosidad 10000 mPas/23 °C.

Para la preparación de los agentes de recubrimiento se mezclaron homogéneamente inicialmente entre sí todos los componentes que no contenían isocianato. Los constituyentes que contenía isocianato se agitaron luego respectivamente inmediatamente antes de la aplicación. Los barnices recientemente formulados se aplicaron luego sobre placas de vidrio con una rasqueta de 150 µm.

Ejemplo	Comparación				Según la invención			
	6	7	8	9	10	11	12	13
Agente de recubrimiento								
Sólido calculado [%]	60,4	48,4	60,4	50,4	55,2	56,7	56,1	56,6
Tiempo de derrame en vaso DIN4 [s]	20	20	20	20	20	20	20	20
Recubrimiento después del secado <u>sin</u> irradiación UV								
Secado T1 (DIN 53150) [min]	50	25	140	60	30	25	85	120
Secado T3 (DIN 53150) [min]	300	330	>480	>480	210	>480	>480	>480
Recubrimiento después de 15 min de secado e irradiación UV								
Curado UV 2 min	Pegajoso	Blando	Pegajoso	Pegajoso	Blando	Duro	Duro	Duro
Curado UV 5 min	Blando	Duro	Blando	Duro	Duro	Duro	Duro	Duro

Ejemplo	Comparación				Según la invención			
	6	7	8	9	10	11	12	13
Espesor de capa después del curado [μm]	35	35	40	35	35	35	45	45
Dureza del péndulo después de 2 h a TA [s]	53	76	53	80	122	165	157	165
Dureza del péndulo después de 96 h a TA [s]	153	167	135	148	190	197	181	187

El curado UV se realiza después de 15 min de ventilación a TA con una lámpara de UVA Panacol UV-F 900 de la empresa Panacol-Elosol GmbH, GE, por irradiación de 2 min o 5 min a una distancia de 20 cm.

5 A continuación se midió el espesor de capa en la muestra irradiada 5 min con un aparato de medición DeFelsko 6000, DeFelsko Corporation, Nueva York, EE.UU.

10 Sólo los aglutinantes según la invención cumplen todos los requisitos: alto contenido de sólidos (superior al 55 % para una viscosidad de pulverización de un barniz transparente), buen secado físico, por ejemplo, en zonas de sombra (secado T1 en 120 min), alta reactividad UV bajo luz UV-A pura (curado UV en 2 a 5 min) y un rápido poscurado (la dureza del péndulo es superior a 120 s como muy tarde 2 h después de la irradiación). Los aglutinantes de la comparación nunca alcanzan este requisito en al menos dos propiedades ensayadas.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Agentes de recubrimiento curables por radiación UV-A que contienen al menos un poliuretano amorfo de una temperatura de transición vítrea de 35 a 100 °C que presenta una proporción en peso de grupos blandos inferior al 30 % en peso y que son curables, además de por reticulación fotoquímica, por otro mecanismo de reticulación que transcurre completamente, especialmente a temperaturas inferiores a 60 °C, en el transcurso de ocho horas hasta que también se cura de forma seca al tacto el recubrimiento no irradiado,
- caracterizados porque contienen como otros componentes
- A1) al menos un fotoiniciador,
- 10 A2) dado el caso al menos un compuesto que presenta al menos un grupo reactivo con isocianato y dado el caso uno o varios grupos funcionales, que reacciona bajo polimerización con compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de radiación actínica,
- A3) dado el caso poliisocianatos que contienen dado el caso uno o varios grupos funcionales que reaccionan bajo polimerización con compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de radiación actínica
- 15 A4) dado el caso compuestos que llevan grupos funcionales que reaccionan bajo polimerización con compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de radiación actínica y que no presentan ni grupos isocianato ni grupos reactivos con isocianato,
- A5) dado el caso catalizadores y
- A6) dado el caso coadyuvantes y aditivos,
- 20 conteniendo al menos uno de los componentes A2 a A4 y/o el poliuretano amorfo uno o varios grupos funcionales que reaccionan bajo polimerización con compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de radiación actínica.
- 2.- Agente de recubrimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los poliuretanos amorfos presentan una temperatura de transición vítrea de 40 a 76 °C.
- 3.- Agente de recubrimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los poliuretanos amorfos presentan una temperatura de transición vítrea de 40 a 52 °C.
- 25 4.- Agente de recubrimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los poliuretanos amorfos tienen una estructura molecular lineal.
- 5.- Agente de recubrimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el otro mecanismo de reticulación se basa en la reacción de isocianato-hidroxilo o la reacción de isocianato con componentes amínicos o ambos tipos de reacción al mismo tiempo.
- 30 6.- Procedimiento para la preparación de agentes de recubrimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque inicialmente se mezclan entre sí todos los componentes que están libres de grupos isocianato y los componentes que contienen grupos isocianato libres se añaden sólo inmediatamente antes de la aplicación sobre un sustrato.
- 7.- Uso de agentes de recubrimiento según las reivindicaciones 1 a 5 para el pintado de reparación.
- 35 8.- Uso de agentes de recubrimiento según las reivindicaciones 1 a 5 para el barnizado de objetos grandes.
- 9.- Uso según la reivindicación 8, caracterizado porque se trata de automóviles, aviones, barcos y vehículos sobre raíles.
- 10.- Sustratos recubiertos con al menos una capa que puede obtenerse a partir de los agentes de recubrimiento según las reivindicaciones 1 a 5.