

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 501 665**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/34 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2011** **E 11185176 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.07.2014** **EP 2581396**

54 Título: **Procedimiento para preparar (met)acrilatos de uretano de baja viscosidad, diluibles con agua**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.10.2014

73 Titular/es:

ALLNEX IP S.À.R.L. (100.0%)
76 Grand-Rue
1660 Luxembourg, LU

72 Inventor/es:

DR. LUDEWIG, MICHAEL;
DR. SOMMER, STEFAN;
DR. FISCHER, WOLFGANG y
YUVA, NUSRET

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 501 665 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 preparar (met)acrilatos de uretano de baja viscosidad, diluibles con agua

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar productos de reacción sumamente reactivos, de baja viscosidad y diluibles con agua de poliisocianatos, que contienen grupos que, activados por la acción de radiación actínica, reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados. La presente invención se refiere además a los productos producidos mediante este procedimiento y a su uso.

El curado mediante radiación actínica de sistemas de revestimiento portadores de dobles enlaces activados es conocido y está acreditado en la industria. Se entiende por radiación actínica la radiación electromagnética ionizante, en especial radiaciones de electrones, rayos UV y luz visible (Roche Lexikon Medizin, 4ª edición, Urban & Fischer Verlag, Munich 1999). Es uno de los métodos de curado más rápidos en la tecnología de revestimientos. Los agentes de revestimiento que se basan en este principio son denominados, por lo tanto, sistemas de curado o curables por radiación o actínicamente.

Debido a los requisitos ecológicos y económicos de los sistemas de barnices modernos de utilizar la menor cantidad posible o incluso nada de disolvente orgánico para ajustar la viscosidad, existe el deseo de, por una parte, utilizar materias primas de barniz que ya tengan baja viscosidad, y por otra, poder realizar además con agua como disolvente los ajustes de viscosidad necesarios.

Las dispersiones de poliuretano cuya viscosidad se ajusta con agua son ampliamente utilizadas, y se han acreditado también como materias básicas curables por radiación en la industria de barnices. Sin embargo, tales dispersiones son más difíciles de preparar debido al necesario paso de dispersión, y tienen por lo general sólo un bajo contenido de sólidos de 30 a 50% en peso. El alto contenido de agua de estas dispersiones debe ser eliminado de nuevo después de la aplicación y antes del curado. Por lo tanto, por una parte se reduce el espesor de aplicación posible del material y por otra parte se requiere un tiempo mayor de secado al aire.

También se han descrito sistemas de poliuretano de curado por radiación diluibles con agua, con los que es posible conseguir contenidos muy altos de sólidos de más de 80% en peso. Estos son por lo general poliuretanos basados en poli(óxido de etileno)polioles, que se pueden diluir con una pequeña cantidad de agua para proporcionar una disolución transparente.

Uno de tales sistemas de poliuretano curable por radiación y diluible con agua se describe, por ejemplo, en el documento WO-A 2009/095432. Los aglutinantes descritos son en efecto diluibles con agua, pero tras el curado por radiación son muy blandos y no resistentes frente a productos químicos. La estabilidad durante el almacenamiento de la solución diluida con agua debe mejorarse. Además, también se necesita mejorar la reactividad al UV de estos aglutinantes.

En el documento DE-A 102010001956 se describen también sistemas de poliuretano compatibles con agua, curables por radiación. Los aglutinantes descritos también son diluibles con agua, pero después del curado por radiación son muy blandos y no resistentes frente a productos químicos. La estabilidad durante el almacenamiento de la solución diluida con agua necesita asimismo ser mejorada. Estos productos tienen también una reactividad frente al UV que requiere mejora.

Por lo tanto, era objeto de la presente invención poner a disposición un procedimiento para preparar un (met)acrilato de poliuretano curable por radiación que, como sistema no diluido con un contenido de sólidos de 100% en peso, sea especialmente poco viscoso, es decir, tenga viscosidades de cizallamiento a 23°C de ≤ 100.000 mPas, de manera especialmente preferible ≤ 50.000 mPas, y de manera especialmente preferible ≤ 30.000 mPas, y que sea diluible con agua dentro de un amplio intervalo. Además, la reactividad frente al UV debe estar incrementada. Más aún, el (met)acrilato de poliuretano curable por radiación diluido con agua debe ser estable durante el almacenamiento. Las películas curadas por radiación deben tener una dureza al péndulo incrementada y una resistencia suficiente frente a productos químicos. La viscosidad se mide con un viscosímetro de rotación de cono y placa, MCR 51 de la razón social Anton Paar, DE, con una velocidad de cizallamiento de 50 s^{-1} , determinada según la norma ISO/DIS 3219:1990.

Sorprendentemente, se ha hallado un procedimiento para preparar (met)acrilatos de poliuretano de baja viscosidad, diluibles con agua, caracterizado porque los (met)acrilatos de poliuretano de baja viscosidad, diluibles con agua, se pueden obtener por reacción de los componentes

- (a) al menos un poliisocianato oligomérico con un promedio de al menos tres grupos isocianato,
- (b) opcionalmente al menos otro isocianato con al menos dos funciones isocianato,
- (c) al menos un polioxialquilenmono-ol,
- (d) al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo,
- (e) al menos un polioxialquilenpoliol basado en una molécula iniciadora con al menos tres funciones hidroxilo, que se ha hecho reaccionar parcialmente por esterificación con ácido (met)acrílico de modo que todavía quedan en promedio de 0,2 a 1,5, preferiblemente de 0,3 a 1,3 y de manera especialmente preferible de 0,5 a 1,2 funciones hidroxilo,

(f) opcionalmente al menos un compuesto con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y al menos una función iónica y/o potencialmente iónica

caracterizado porque el producto de reacción tiene un contenido de NCO inferior a 0,5%.

5 El término "diluible con agua" significa en el sentido de la invención que los poliuretanos de acuerdo con la invención son miscibles con agua. Esto significa que la viscosidad de los poliuretanos conformes a la invención, tras la dilución con agua, no excede de la viscosidad del poliuretano conforme a la invención con un contenido de sólidos de 100% en peso. El contenido de sólidos de 100% en peso significa que el sistema de poliuretano no ha sido diluido con agua.

10 Otro objeto de la invención son (met)acrilatos de uretano diluibles en agua obtenibles de acuerdo con el procedimiento conforme a la invención.

Otro objeto de la invención es el uso de los (met)acrilatos de uretano conformes a la invención, obtenibles por el procedimiento conforme a la invención, para producir revestimientos y barnices, así como adhesivos, tintas de impresión, resinas para colada, masillas dentales, aprestos, resinas fotosensibles, sistemas de estereolitografía, resinas para materiales compuestos y masillas selladoras.

15 En el marco de esta invención, "(met)acrilato" se refiere a correspondientes funciones de acrilato o metacrilato o a una mezcla de ambas.

20 Poliisocianatos oligoméricos con un promedio de al menos tres grupos NCO (a) son poliisocianatos con grupos isocianurato, biuret, alofanato y/o iminooxadiazindiona. Son poliisocianatos oligoméricos adecuados, por ejemplo, los basados en 1,3-ciclohexanodiiisocianato, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, 1-metil-2,6-diisocianatociclohexano, diisocianato de tetrametileno, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m- ó p-xilileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano o IPDI), 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, 1,3-bis(isocianatometil)benceno (XDI), 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno (TMXDI) y sus mezclas. Se prefieren poliisocianatos oligoméricos basados en diisocianato de 25 1,6-hexametileno (HDI), y son especialmente preferidos poliisocianatos oligoméricos con grupos isocianurato basados en diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI).

30 Como compuestos que contienen isocianato (b) entran en consideración poliisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos. Son poliisocianatos adecuados los compuestos de la fórmula $Q(NCO)_n$ con un peso molecular medio inferior a 800, en donde n es un número de 2 a 4 y Q es un resto de hidrocarburo C_6-C_{15} aromático, un resto de hidrocarburo C_4-C_{12} alifático o un resto de hidrocarburo C_6-C_{15} cicloalifático, por ejemplo diisocianatos de la serie de 2,4/2,6-diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de metilendifenilo (MDI), triisocianatononano (TIN), diisocianato de naftilo (NDI), 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, isocianato de 3-isocianatometil-3,3,5-trimetilciclohexilo (diisocianato de isofoforona = IPDI), diisocianato de tetrametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de 2-metil-pentametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametilen (THDI), diisocianato de dodecametileno, 1,4-diisocianatociclohexano, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianatodidiciclohexil-(2,2)-propano), 3-isocianatometil-1-metil-1-isocianatociclohexano (MCI), 1,3-diisocianato-4-metilciclohexano, 1,3-diisocianato-2-metilciclohexano y diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m- ó p-xilileno (TMXDI), así como mezclas de estos compuestos.

40 También son adecuados como compuestos que contienen isocianato (b) productos de reacción de los isocianatos antes mencionados consigo mismo o unos con otros, para dar poliisocianatos con estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/o oxazintriona, tales como los descritos, por ejemplo, en J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185-200 y el documento EP-A 0 798 299.

45 Conforme a la invención, se utilizan polioxialquilenmono-oles (c) como compuestos con acción no iónicamente hidrofílica. Estos polioxialquilenmono-oles contienen una proporción de 30% en peso a 100% en peso de unidades sintéticas derivadas de óxido de etileno. Preferiblemente, se utilizan polioxialquilenmono-oles que tienen un promedio estadístico de 5 a 70, preferiblemente de 7 a 55, unidades de óxido de etileno por molécula, tal como se obtienen de manera en sí conocida por alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (por ejemplo, en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, Verlag Chemie, Weinheim, páginas 31-38).

50 Tales compuestos tienen un índice de OH de 18 a 238 mg de KOH/g, preferiblemente de 56 a 187 mg de KOH/g, y de manera muy especialmente preferible de 70 a 160 mg de KOH/g.

El índice de OH se determina por valoración según la norma DIN 53240-2.

55 Moléculas iniciadoras adecuadas para la preparación de estos polioxialquilenmono-oles son, por ejemplo, monoalcoholes saturados tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isómeros, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isómeros o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfúrico, éteres monoalquílicos de dietilenglicol tales como, por ejemplo, éter monobutílico de

dietilenglicol, alcoholes insaturados tales como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico u alcohol oleílico, alcoholes aromáticos tales como fenol, los cresoles o metoxifenoles isómeros, alcoholes aralifáticos tales como alcohol bencílico, alcohol anisílico o alcohol cinamílico, monoaminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis(2-etilhexil)amina, N-metil- y N-etil-ciclohexilamina o diciclohexilamina, así como aminas secundarias heterocíclicas tales como morfolina, pirrolidina, piperidina ó 1H-pirazol. Son moléculas iniciadoras preferidas los monoalcoholes saturados, y son moléculas iniciadoras especialmente preferidas metanol o etanol.

Son óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de 1-buteno y óxido de propileno, preferiblemente óxido de etileno y óxido de propileno, que se pueden utilizar en la reacción de alcoxilación en cualquier orden de secuencia o también como mezcla.

Los polioxialquilenmono-oles son, o bien poli(óxido de etileno)poliétermo-oles puros o bien poli(óxido de alquileo)poliétermo-oles mixtos, cuyas unidades de óxido de alquileo se componen en al menos 30% en moles, preferiblemente en al menos 50% en moles, de unidades de óxido de etileno. Se prefiere particularmente el uso de poli(óxido de etileno)mono-oles puros.

Se entienden por (met)acrilatos de hidroxialquilo (d) en el sentido de la invención compuestos que, además de (en promedio) una función hidroxilo, contienen uno o varios grupos (met)acrilato. Las diferentes funciones están conectadas en este caso por cadenas de alquilo de cadena corta (C2-C12) lineales o ramificadas. Son ejemplos de tales compuestos (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxio-2,2-dimetilpropilo, di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol o penta(met)acrilato de dipentaeritritol.

Se prefiere el uso de (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y (met)acrilato de hidroxibutilo. Son muy especialmente preferidos acrilato de hidroxietilo y acrilato de hidroxipropilo.

Es esencial para la invención el uso de al menos un polioxialquilenpoliol basado en una molécula iniciadora con al menos tres funciones hidroxilo (e). Este componente conduce por una parte a una mayor compatibilidad con agua y por otra contribuye a la elevada reactividad de los productos conformes a la invención. El componente e) son polioles alcoxilados de cadena corta parcialmente esterificados que han sido construidos por un promedio de 0,5 a 8,0, preferiblemente de 3,0 a 6,0, unidades de óxido de alquileo por grupo hidroxilo, siendo las unidades de óxido de alquileo preferiblemente unidades de óxido de etileno.

Entran en consideración como moléculas iniciadoras polioles de bajo peso molecular hasta un peso molecular de 400 g/mol, tales como por ejemplo trimetiletano, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, di-trimetilolpropano o dipentaeritritol.

Los polioxialquilenpolioles están parcialmente esterificados con ácido (met)acrílico, preferentemente con ácido acrílico. En este caso, el grado de esterificación está elegido de manera que en promedio aún quedan libres de 0,2 a 1,5, preferiblemente de 0,3 a 1,3 y de manera especialmente preferible de 0,5 a 1,2, grupos hidroxilo, y los grupos hidroxilo restantes están esterificados con ácido (met)acrílico. La preparación de tales polioles alcoxilados, preferiblemente etoxilados, parcialmente acrilados, está descrita por ejemplo en los documentos EP-A 0900778, EP-A 0976716 ó WO-A 2003/022902.

Los compuestos comprendidos en el componente (e) tienen preferiblemente índices de OH (OHZ, por sus siglas en alemán) de 20 mg de KOH/g a 200 mg de KOH/g, de manera especialmente preferible de 40 mg de KOH/g a 150 mg de KOH/g, de manera muy especialmente preferible de 50 a 100 mg de KOH/g de sustancia.

El componente (f) comprende compuestos con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y adicionalmente al menos un grupo iónico y/o potencialmente iónico. Actúa de manera hidrofilizante sobre los (met)acrilatos de poliuretano conformes a la invención.

Entre los grupos con acción hidrofilizante se cuentan grupos iónicos (f1) y/o grupos iónicos (f1) que proceden (por ejemplo, mediante formación de sal) de grupos potencialmente iónicos (f2), que pueden ser de naturaleza aniónica (f1.1), tales como por ejemplo grupos sulfonio, fosfonio, carboxilato, sulfonato, fosfonato, o bien de naturaleza catiónica (f1.2), tales como por ejemplo grupos amonio, y/o grupos potencialmente iónicos (f2), es decir grupos que por ejemplo mediante formación de sal pueden convertirse en grupos iónicos (f1). Son incorporados a las macromoléculas mediante grupos reactivos con isocianato. Los grupos reactivos con isocianato preferiblemente adecuados son grupos hidroxilo y amino.

Los compuestos que contienen grupos potencialmente iónicos (f2) abarcan compuestos con grupos potencialmente aniónicos (f2.1), tales como por ejemplo ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, ácidos mono- y diaminosulfónicos, ácidos mono- y dihidroxifosfónicos, ácidos mono- y diaminofosfónicos y/o compuestos con grupos potencialmente catiónicos (f2.2) tales como por ejemplo etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, 2-propanolamina, dipropanolamina, tripropanolamina, N-metiletanolamina, N-metildietanolamina y N, N-dimetiletanolamina.

Los compuestos que contienen grupos potencialmente aniónicos (f2.1) preferidos están seleccionados del grupo consistente en ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, N-(2-aminoetil)alanina, ácido 2-(2-aminoetilamino)etanosulfónico, ácido etilendiamino-propil- ó -butil-sulfónico, ácido 1,2- ó 1,3-propilendiaminoetilsulfónico, ácido 3-(ciclohexilamino)propano-1-sulfónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, los productos de adición de ácido acrílico a diaminas en proporción 1:1 tales como por ejemplo a isoforondiamina (documento EP-A 916 647, Ejemplo 1) o a etilendiamina (sal PUD o N-(2-aminoetil)-β-alanina), el aducto de bisulfito de sodio a poliétersulfonato de but-2-eno-1,4-diol y el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO₃, tal como se describe en el documento DE-A 2 446 440 en la página 5-9, fórmula I-III.

Son compuestos que contienen grupos potencialmente iónicos (f2) particularmente preferidos compuestos que contienen grupos de ácido carboxílico, sulfónico y/o grupos amino terciarios tales como por ejemplo ácido 2-(2-aminoetilamino)etanosulfónico, ácido 3-(ciclohexilamino)propano-1-sulfónico, los productos de adición de ácido acrílico a diaminas en proporción 1:1, tales como por ejemplo a isoforondiamina (documento EP-A 916 647, Ejemplo 1) o a etilendiamina (sal PUD o N-(2-aminoetil)-β-alanina), ácido hidroxipiválico, ácido dimetilolpropiónico, trietanolamina, tripropanolamina, N-metildietanolamina y/o N,N-dimetiletanolamina.

De manera muy especialmente preferible, el componente (f) contiene como compuestos con grupos potencialmente iónicos los productos de adición de ácido acrílico a diaminas en proporción 1:1, tales como por ejemplo isoforondiamina (EP-A 916 647, Ejemplo 1) o a etilendiamina (sal PUD o N-(2-aminoetil)-β-alanina).

Los ácidos mencionados en el componente (f) se convierten, por reacción con agentes neutralizantes tales como por ejemplo trietilamina, etilidipropilamina, dimetilciclohexilamina, dimetiletanolamina, amoníaco, N-etilmorfolina, LiOH, NaOH y/o KOH, en las sales correspondientes. El grado de neutralización se sitúa en este caso preferiblemente entre 50 y 125%. El grado de neutralización se define como sigue: para polímeros con funcionalidad ácida, como cociente entre base y ácido; para polímeros con funcionalidad básica, como el cociente entre ácido y base. Si la neutralización se sitúa por encima del 100%, en el caso de polímeros con funcionalidad ácida se ha añadido más base que grupos ácidos están presentes en el polímero; en el caso de polímeros con funcionalidad básica se ha añadido más ácido que grupos básicos están presentes en el polímero.

Las bases mencionadas en el componente (f) se convierten, por reacción con agentes neutralizantes tales como por ejemplo ácidos inorgánicos, tales como por ejemplo ácido clorhídrico, ácido fosfórico y/o ácido sulfúrico, y/o ácidos orgánicos, tales como por ejemplo ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido metano-, etano- y/o p-toluenosulfónico, en las sales correspondientes. El grado de neutralización se sitúa en este caso preferiblemente entre 50 y 125%.

Los compuestos citados en el componente (f) también se pueden emplear en mezclas.

Sin embargo, no se prefiere el uso del componente (f).

El componente (a) se utiliza en cantidades de 20 a 50% en peso, preferiblemente de 25 a 40% en peso, de manera especialmente preferible de 26 a 35% en peso, el componente (b) en cantidades de 0 a 20% en peso, preferiblemente de 0 a 10% en peso, de manera especialmente preferible de 0% en peso, el componente (c) en cantidades de 10 a 30% en peso, preferiblemente de 12 a 25% en peso, de manera especialmente preferible de 13 a 20% en peso, el componente (d) en cantidades de 4 a 20% en peso, preferiblemente de 5 a 15% en peso, de manera muy especialmente preferible de 6 a 12% en peso, el componente (e) en cantidades de 25 a 60% en peso, preferiblemente de 30 a 55% en peso, de manera especialmente preferible de 40 a 52% en peso, y el componente (f) en cantidades de 0 a 10% en peso, preferiblemente de 0 a 5% en peso, de manera muy especialmente preferible de 0% en peso, con la condición de que la suma de los porcentajes en peso de los componentes (a) hasta (f) sea 100.

La reacción de los componentes que contienen isocianato (a) y eventualmente (b) con los componentes reactivos con isocianato (c), (d), (e), eventualmente (f), se lleva a cabo en una reacción de uretanización en sí conocida para la persona experta en la técnica.

En este caso, los compuestos que contienen isocianato (a) y eventualmente (b) son hechos reaccionar con los componentes reactivos con isocianato (c), (d), (e), eventualmente (f), en una proporción de equivalentes de 1:0,9 a 1:1,5, preferiblemente de 1:1 a 1:1,2, y de manera especialmente preferible de 1:1 a 1:1,05.

La neutralización del componente opcional (f) puede realizarse antes, durante o después de la reacción con los componentes (a) y eventualmente (b).

La reacción se lleva a cabo a temperaturas de 25 a 100°C, preferiblemente de 40 a 80°C, durante un período de 2 a 30 horas, preferiblemente de 4 a 15 horas.

En este caso, la reacción se lleva a cabo hasta que se alcanza un contenido de NCO residual inferior a 0,5%, preferiblemente inferior a 0,3%.

Para acelerar la reacción, se prefiere emplear catalizadores. Entran en consideración para ello catalizadores de uretanización en sí conocidos para la persona experta en la técnica tales como, por ejemplo, aminas terciarias o ácidos de Lewis. Se mencionarán a modo de ejemplo compuestos de organoestaño tales como, por ejemplo, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, bisacetoacetato de dibutilestaño, o compuestos de zinc tales como, por ejemplo, acetilacetato de zinc u octoato de zinc. Es asimismo concebible el empleo de compuestos metálicos ácidos de Lewis que contengan molibdeno, vanadio, zirconio, cesio, bismuto o tungsteno.

En el procedimiento conforme a la invención, el componente de catalizador, en caso de que se utilice de forma concomitante, se emplea en cantidades de 0,001-5,0% en peso, preferiblemente 0,001-0,1% en peso, referidas al contenido de sólidos del producto del procedimiento.

En el procedimiento conforme a la invención se pueden usar opcionalmente en cualquier punto disolventes y/o diluyentes reactivos. No se prefiere el uso de disolventes y/o diluyentes reactivos.

Los disolventes adecuados son inertes frente a los grupos funcionales presentes en el producto del procedimiento desde el momento de la adición hasta el final del procedimiento. Son adecuados, por ejemplo, disolventes utilizados en la técnica de barnices, tales como hidrocarburos, cetonas y ésteres, por ejemplo tolueno, xileno, isooctano, acetona, butanona, metilisobutilcetona, acetato de etilo, acetato de butilo, tetrahidrofurano, N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida, pero preferiblemente no se añade disolvente.

Como diluyentes reactivos se pueden utilizar de manera concomitante compuestos que asimismo (co)polimerizan durante el curado por radiación y por tanto son incorporados en la red de polímero y son inertes frente a grupos NCO. Tales diluyentes reactivos están descritos de manera ilustrativa en P.K.T. Oldring (compilador), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, volumen 2, 1991, SITA Technology, Londres, páginas 237-285. Pueden ser ésteres del ácido acrílico o el ácido metacrílico, preferiblemente el ácido acrílico, con alcoholes monofuncionales o polifuncionales. Son adecuados como alcoholes, por ejemplo, los butanoles, pentanoles, hexanoles, heptanoles, octanoles, nonanoles y decanoles isómeros, y además alcoholes cicloalifáticos tales como isoborneol, ciclohexanol y ciclohexanoles alquilados, dicitlopentanol, alcoholes arilalifáticos tales como fenoxietanol y nonifeniletanol, y alcohol tetrahidrofurfurílico. Se pueden utilizar además derivados alcoxilados de estos alcoholes. Son alcoholes divalentes adecuados, por ejemplo, alcoholes tales como etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, los butanodiolos isómeros, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2-etilhexanodiol y tripropilenglicol o también derivados alcoxilados de estos alcoholes. Son alcoholes dihidroxílicos preferidos 1,6-hexanodiol, dipropilenglicol y tripropilenglicol. Son alcoholes trihidroxílicos adecuados glicerol o trimetilolpropano o sus derivados alcoxilados. Son alcoholes tetrahidroxílicos adecuados pentaeritritol o sus derivados alcoxilados. Un alcohol hexahidroxílico adecuado es dipentaeritritol o sus derivados alcoxilados. Son especialmente preferidos los derivados alcoxilados de los alcoholes de tri- a hexahidroxílicos mencionados.

Preferiblemente, los aglutinantes conformes a la invención se estabilizan contra la polimerización prematura. Por tanto, como constituyentes de uno o varios componentes (de (a) hasta (f)), antes y/o durante la reacción se añaden estabilizantes que inhiben la polimerización. Son ejemplos de estabilizantes adecuados, por ejemplo, fenotiazina y fenoles tales como para-metoxifenol, 2,5-di-*terc.*-butilhidroquinona ó 2,6-di-*terc.*-butil-4-metilfenol. También son adecuados para la estabilización compuestos de N-óxido, tales como por ejemplo 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-óxido (TEMPO) o sus derivados. Asimismo, los estabilizantes también pueden incorporarse químicamente en el aglutinante, para lo cual son adecuados compuestos de las clases antes mencionadas, especialmente si también llevan otros grupos de alcohol alifático libres o grupos amino primarios o secundarios, y por lo tanto pueden estar unidos químicamente a través de grupos uretano o urea a compuestos del componente a). Para ello es particularmente adecuado 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina-N-óxido.

Asimismo se pueden utilizar otros estabilizantes tales como, por ejemplo, compuestos de la clase de los HALS (HALS = fotoestabilizantes de amina impedida), pero no son preferidos.

Para estabilizar la mezcla de reacción, en particular los grupos insaturados, frente a la polimerización prematura, se puede hacer pasar un gas que contenga oxígeno, preferiblemente aire, en y/o a través de la mezcla de reacción. Se prefiere que el gas tenga un contenido de humedad lo más bajo posible, con el fin de evitar una reacción indeseada en presencia de isocianato.

Durante la preparación de los aglutinantes conformes a la invención se puede añadir un estabilizante y a continuación, para lograr una estabilidad a largo plazo, realizar de nuevo una post-estabilización con un estabilizante fenólico y, eventualmente, se puede saturar con aire el producto de reacción.

En el procedimiento conforme a la invención se prefiere emplear el componente estabilizante en cantidades de 0,001-5,0% en peso, preferiblemente 0,01-2,0% en peso, y de manera especialmente preferible 0,05-1,0% en peso, referidas al contenido de sólidos del producto del procedimiento.

Preferiblemente, el procedimiento conforme a la invención se lleva a cabo en un reactor agitado.

El curso de la reacción se puede seguir mediante instrumentos de medida adecuados instalados en el recipiente de reacción y/o por medio de análisis sobre muestras tomadas. Los métodos adecuados son conocidos para la persona

experta en la técnica. Son, por ejemplo, mediciones de la viscosidad, mediciones del contenido de NCO, medición del índice de refracción, medición del contenido de OH, cromatografía de gases (GC), espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR), espectroscopia infrarroja (IR) y espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR). Se prefiere la espectroscopia IR para controlar los grupos NCO libres presentes (para los grupos NCO alifáticos la banda en el espectro IR se sitúa en aproximadamente $\nu = 2272 \text{ cm}^{-1}$) y el análisis GC en busca de compuestos de a) y eventualmente b) sin reaccionar.

Los (met)acrilatos de poliuretano insaturados obtenibles por el procedimiento conforme a la invención tienen preferiblemente, con un contenido de sólidos de 100% en peso, viscosidades de cizallamiento a 23°C de $\leq 100.000 \text{ mPas}$, de manera especialmente preferible $\leq 50.000 \text{ mPas}$ y de manera muy especialmente preferible $\leq 30.000 \text{ mPas}$. La viscosidad se mide con un viscosímetro de rotación de cono y placa, MCR 51 de la razón social Anton Paar, DE, con una velocidad de cizallamiento de 50 s^{-1} según la norma ISO/DIS 3219:1990.

Los (met)acrilatos de poliuretano preparados conforme a la invención se pueden diluir de manera arbitraria con agua, a fin de obtener la viscosidad deseada.

Los (met)acrilatos de uretano curables por radiación conformes a la invención pueden ser empleados para producir revestimientos y barnices, así como adhesivos, tintas de impresión, resinas para colada, masillas dentales, aprestos, resinas fotosensibles, sistemas de estereolitografía, resinas para materiales compuestos y masillas selladoras. Sin embargo, en el caso de la unión adhesiva o el sellado es un requisito previo que durante el curado por radiación al menos uno de los dos sustratos a unir o sellar entre sí pueda ser atravesado por la radiación que se utilice para el curado, es decir, por regla general debe ser transparente. Cuando se utiliza radiación de haz de electrones para el curado, debe asegurarse una suficiente permeabilidad para los electrones. Se prefiere el uso de los (met)acrilatos de uretano como aglutinantes en barnices y revestimientos.

Otro objeto de la invención son agentes de revestimiento que comprenden

A) uno o más de los (met)acrilatos de uretano conformes a la invención,
 B) eventualmente otros compuestos distintos de A) que contienen grupos que por la acción de radiación actínica reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados,
 C) eventualmente otros agentes aglutinantes acuosos no curables por radiación,
 D) iniciadores,
 E) eventualmente disolventes y/o agua,
 F) eventualmente sustancias auxiliares y aditivas.

Entre los compuestos del componente B) se cuentan compuestos no acuosos tales como en especial (met)acrilatos de uretano, preferiblemente basados en diisocianato de hexametileno, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano y/o diisocianato de trimetilhexametileno, que eventualmente pueden estar modificados con grupos isocianurato, alofanato, biuret, uretdiona y/o iminooxadiazintriona, que no contienen grupos reactivos frente a grupos isocianato. Se pueden utilizar además como constituyente de B) los ya descritos y conocidos en la técnica de revestimientos de curado por radiación diluyentes reactivos, siempre que no contengan grupos reactivos con grupos NCO.

Entre los compuestos del componente B) se cuentan también compuestos disueltos o dispersados en agua tales como en particular dispersiones que contienen grupos insaturados curables por radiación tales como, por ejemplo, dispersiones que contienen grupos insaturados curables por radiación y están basadas en poliéster, poliuretano, poliepoxi(met)acrilato, poliéter, poliamida, polisiloxano, policarbonato, poliepoxiacrilato, poliésteracrilato, poliuretano-poliacrilato y/o poliácrlato. Los grupos insaturados curables por radiación pueden presentarse en esta caso unidos a uno de los polímeros mencionados y/o bien en forma de monómeros curables por radiación, los denominados diluyentes reactivos, dispersados junto con los polímeros mencionados.

Entre los compuestos del componente C) se cuentan compuestos disueltos o dispersados en agua tales como, en especial, dispersiones que no contienen grupos insaturados curables por radiación, tales como por ejemplo dispersiones basadas en poliéster, poliuretano, poliéter, poliamida, polisiloxano, policarbonato, poliuretano-poliacrilato y/o poliácrlato.

En particular, si los componentes B) y C) son compuestos disueltos o dispersados en agua tales como en particular dispersiones, la adición de los (met)acrilatos de uretano A) diluibles con agua conformes a la invención es ventajosa porque de esta manera se puede incrementar el contenido de sólidos de los componentes B) y C) sin aumento sustancial de la viscosidad resultante.

Como iniciadores del componente D) para una polimerización radicalica se pueden emplear iniciadores activables por radiación y/o térmicamente. Los fotoiniciadores, que son activados por luz UV o visible, son preferidos en este caso. En principio, en los fotoiniciadores se distinguen dos tipos, el unimolecular (tipo I) y el bimolecular (tipo II). Son sistemas (de tipo I) adecuados compuestos cetónicos aromáticos, tales como 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) tales como benzoina y sus derivados, cetales de bencilo, óxidos de acilfosfina, por ejemplo óxido de

2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, ésteres de ácido fenilgloxílico, canforquinona, α -aminoalquilfenonas, α,α -dialcoxiacetofenonas y α -hidroxialquilfenonas.

Los iniciadores, que se emplean en cantidades entre 0,1 y 10% en peso, preferiblemente de 0,1 a 5% en peso, referidas al peso del aglutinante de barniz, pueden ser utilizados como sustancia individual o bien, por los frecuentes efectos sinérgicos ventajosos, también pueden ser utilizados en combinación.

Si se utiliza radiación de electrones en lugar de radiación UV, no se necesita fotoiniciador. La radiación de electrones, como es conocido para la persona experta en la técnica, es producida por emisión térmica y acelerada por una diferencia de potencial. Los electrones de alta energía atraviesan luego una lámina de titanio y son guiados hacia la composición de revestimiento a curar. Los principios generales de la radiación de electrones están descritos con detalle en "Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints, volumen 1, P.K.T. Oldring (compilador), SITA Technology, Londres, Inglaterra, páginas 101-157, 1991.

En el caso de un curado térmico de los dobles enlaces activados, éste se puede realizar también con adición de formadores de radicales que se descomponen térmicamente. Son adecuados, como es conocido para la persona experta en la técnica, por ejemplo compuestos peroxídicos tales como dicarbonatos de dialcoxilo tales como peroxidicarbonato de bis(4-*terc.*-butilciclohexilo), peróxidos de dialquilo tales como peróxido de dilauro, perésteres de ácidos aromáticos o alifáticos tales como, por ejemplo, perbenzoato de *terc.*-butilo o peroxi-2-etilhexanoato de *terc.*-amilo, peróxidos inorgánicos tales como, por ejemplo, peroxodisulfato de amonio, peroxodisulfato de potasio, peróxidos orgánicos tales como, por ejemplo, 2,2-bis(*terc.*-butilperoxi)butano, peróxido de dicumilo, hidroperóxido de *terc.*-butilo o también compuestos azo tales 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. También son posibles 1,2-difeniletanos (benzopinacoles) sumamente sustituidos tales como, por ejemplo, 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano, 1,1,2,2-tetrafeniletano-1,2-diol, o también sus derivados sililados.

También es posible utilizar una combinación de fotoiniciadores e iniciadores térmicamente activables.

Opcionalmente, como componente E) se pueden utilizar de manera concomitante también disolventes orgánicos, que son conocidos para la persona experta en la técnica. Sin embargo, se prefiere emplear agua como único agente diluyente.

Como sustancias auxiliares y aditivas (componente F) pueden estar contenidos también, para aumentar la estabilidad a la intemperie de la película de barniz curada, absorbentes de UV y/o estabilizantes HALS. Se prefiere una combinación de absorbentes de UV y estabilizantes HALS. Los primeros presentan ventajosamente un intervalo de absorción de 390 nm como máximo, por ejemplo, absorbentes de UV tales como los tipos de trifeniltriazina (por ejemplo Tinuvin® 400 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE)), benzotriazoles (por ejemplo Tinuvin® 622 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE)) o dianilidas de ácido oxálico (por ejemplo Sanduvor® 3206 (Clariant, Muttenz, CH)) y se añaden en 0,5-3,5% en peso referido a los sólidos de resina. Los estabilizantes HALS adecuados están disponibles comercialmente (por ejemplo Tinuvin® 292 o Tinuvin® 123 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE) o Sanduvor® 3258 (Clariant, Muttenz, CH)). Las cantidades preferidas son 0,5-2,5% en peso referidas a los sólidos de resina.

Asimismo, en F) pueden estar contenidas otras sustancias auxiliares y aditivas conocidas en la tecnología de barnices tales como, por ejemplo, pigmentos, entre ellos pigmentos de efecto metálico, colorantes, agentes de mateado, cargas, aditivos nivelantes, humectantes y desaireantes, aditivos de deslizamiento, nanopartículas, aditivos anti-amarilleo, espesantes y aditivos para reducir la tensión superficial.

La aplicación de los agentes de revestimiento conformes a la invención sobre el material a revestir se lleva a cabo con los métodos habituales y conocidos en la tecnología de revestimientos tales como rociado, aplicación con rasqueta, aplicación con rodillos, aplicación por vertido, por inmersión, por rotación, con brocha o pulverización, o mediante técnicas de impresión tales como serigrafía, huecogrado, impresión flexográfica o impresión *offset*, así como métodos por transferencia.

Son sustratos adecuados, por ejemplo, madera, metal, en especial también metal tal como se utiliza en las aplicaciones del denominado barnizado de alambre, bobinas, latas o recipientes, y además plástico también en forma de películas, en particular 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 la norma DIN 7728T1), papel, cuero, materiales textiles, fieltro, vidrio, madera, materiales leñosos, corcho, sustratos inorgánicamente ligados tales como placas de cemento con madera y fibras, conjuntos electrónicos o sustratos minerales. También se pueden barnizar sustratos que se componen de varios de los materiales antes mencionados, o bien sustratos ya revestidos tales como vehículos, aeronaves o embarcaciones y sus partes, en especial carrocerías de vehículos o accesorios. También es posible aplicar el agente de revestimiento sólo de forma temporal a un sustrato, después curarlo parcial o totalmente, y eventualmente desprenderlo de nuevo, por ejemplo para producir películas.

En particular, los agentes de revestimiento conformes a la invención son adecuados para revestir madera, sustratos que contienen madera, corcho y sustratos que contienen fibras celulósicas, tales como papel o cartón.

Para el curado se pueden eliminar por aireado, por ejemplo el agua presente, o eventualmente los disolventes, por completo o parcialmente.

- 5 Durante el aireado o a continuación del mismo se puede realizar el curado de manera térmica y/o fotoquímicamente.

En caso necesario, el curado térmico se puede realizar a temperatura ambiente, pero también a temperatura elevada, preferiblemente a 40-160°C, preferiblemente a 60-130°C, de manera especialmente preferible a 80-10°C.

- 10 Si se utilizan fotoiniciadores en D), el curado por radiación se efectúa preferiblemente por la acción de radiación actínica, por ejemplo por irradiación con radiación UV o luz del día, por ejemplo luz de longitud de onda de 200 a 700 nm o bien por irradiación con electrones de alta energía (radiación de electrones, de 150 a 300 keV). Como fuentes de radiación para la luz o la radiación UV sirven, por ejemplo, lámparas de vapor de mercurio de alta o media presión, pudiendo estar el vapor de mercurio modificado por dopaje con otros elementos tales como galio o hierro. Son asimismo posibles láseres, lámparas pulsadas (conocidas por la denominación de lámparas de destello UV), lámparas de halógeno o irradiadores de excímero. Los irradiadores pueden estar configurados, por diseño o mediante el empleo de filtros y/o reflectores especiales, de modo que impidan la salida de una parte del espectro UV. Por ejemplo, por razones tales como la salud ocupacional, se puede eliminar por filtración la radiación clasificada como UV-C o bien UV-C y UV-B. Los irradiadores pueden estar instalados en una posición fija, de modo que los materiales a irradiar son hechos pasar por delante de la fuente de radiación mediante un dispositivo mecánico, o bien las fuentes pueden ser móviles y los materiales a irradiar no cambian de lugar durante el curado.
- 20 En el caso del curado por UV, la dosis de radiación habitualmente suficiente para la reticulación se sitúa en el intervalo de 80 a 5.000 mJ/cm².

- 25 La irradiación se puede llevar eventualmente a cabo también con exclusión de oxígeno, por ejemplo bajo atmósfera de gas inerte o atmósfera con oxígeno reducido. Son adecuados como gases inertes preferiblemente el nitrógeno, dióxido de carbono, gases nobles o gases de combustión. Además, la irradiación se puede llevar a cabo cubriendo el revestimiento con medios transparentes a la radiación. Son ejemplos de ello, por ejemplo, películas de plástico, vidrio o líquidos tales como agua.

Dependiendo de la dosis de radiación y de las condiciones de curado, el tipo y la concentración del iniciador eventualmente usado serán modificados de la manera conocida por la persona experta en la técnica.

- 30 En instalaciones fijas se emplean de manera especialmente preferible para el curado lámparas de mercurio de alta presión. Se usan entonces fotoiniciadores en concentraciones de 0,1 a 10% en peso, de manera especialmente preferible de 0,2 a 3,0% en peso, referidas a los sólidos del revestimiento. Para el curado de estos revestimientos, se utiliza preferiblemente una dosis de 200 a 3.000 mJ/cm² medida en el intervalo de longitud de onda de 200 a 600 nm.

- 35 Si en D) se utilizan iniciadores térmicamente activables, el curado se efectúa mediante el aumento de la temperatura. En este caso, la energía térmica puede ser aportada al revestimiento por radiación, conducción térmica y/o convección, siendo empleados usualmente los radiadores de infrarrojos, de infrarrojo cercano y/o estufas habituales en la tecnología de revestimientos.

Se prefiere llevar a cabo el curado mediante radiación actínica.

- 40 Los espesores de película aplicados (antes del curado) se sitúan típicamente entre 0,5 y 5.000 µm, preferiblemente entre 5 y 1.000 µm, de manera especialmente preferible entre 15 y 200 µm. Cuando se utilizan disolventes, éstos son eliminados después de la aplicación y antes del curado por los métodos acostumbrados.

- 45 Otro objeto de la invención es un procedimiento para producir revestimientos sobre madera, sustratos similares a madera, corcho y sustratos que contienen fibras celulósicas, caracterizado porque se aplica el agente de revestimiento conforme a la invención tal como se ha descrito antes sobre madera, sustratos similares a madera, corcho y sustratos que contienen fibras celulósicas, y luego se cura tal como se ha descrito antes.

Otro objeto de la invención son sustratos revestidos con los agentes de revestimiento conformes a la invención que contienen los (met)acrilatos de uretano preparados según el procedimiento conforme a la invención.

Ejemplos

Salvo que se indique otra cosa, todos los datos en porcentaje se refieren a porcentaje en peso.

- 50 El contenido de sólidos de la dispersión de poliuretano se determinó gravimétricamente después de eliminar por evaporación todos los componentes no volátiles, según la norma DIN EN ISO 3251.

La determinación del contenido de NCO en % se realizó mediante valoración por retroceso con ácido clorhídrico 0,1 mol/l, después de reacción con butilamina, basándose en la norma DIN EN ISO 11909

Las medidas de viscosidad de los (met)acrilatos de poliuretano se llevaron a cabo a 23°C con un viscosímetro de rotación placa-placa, RotoVisko 1 de la razón social Haake, DE, con una velocidad de cizallamiento de 47,94/s según la norma ISO/DIS 3219:1990.

La temperatura ambiente de 23°C predominante en el momento de realizar los experimentos se designa como t.a..

- 5 El índice de OH se determinó según la norma DIN 53240-2.

El índice de ácido se determinó según la norma DIN EN ISO 2114.

Desmodur® N 3600: poliisocianato alifático (trímero de HDI de baja viscosidad), exento de disolventes, contenido de NCO 23,0%, viscosidad: 1.200 mPa·s/23°C (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE).

- 10 MPEG 500: poli(óxido de etileno)mono-ol iniciado con metanol que tiene un peso molecular medio en número (Mn) de 500 g/mol.

Desmodur® T80: 2,4- y 2,6-diisocianato de tolueno (TDI) en proporción 80:20, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE

- 15 Carbowax® PEG 3000: poli(óxido de etileno)diol con un peso molecular medio en número (Mn) de 3.000 g/mol, Dow, Midland, Michigan, US

Carbowax® PEG 4000: poli(óxido de etileno)diol con un peso molecular medio en número (Mn) de 4.000 g/mol, Dow, Midland, Michigan, US

Polyol R 4290: poliálcool alcoxilado (pentaeritritol 15 veces etoxilado), Perstorp Holding AB, Perstorp, SE

Polyol R 4630: pentaeritritol cinco veces etoxilado, Perstorp Holding AB, Perstorp, SE

- 20 Epilox® A-1900: diglicidiléter de bisfenol A, Leuna-Harze GmbH, Leuna, DE

Poliálcool alcoxilado parcialmente acrilado 1

- 25 En un matraz de vidrio de 4.000 ml con cuatro bocas, equipado con condensador de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, entrada de aire (4 l/h), termómetro interno, embudo de adición por goteo y separador de agua se dispusieron previamente 910,5 g de un poliéter de óxido de etileno iniciado con trimetilolpropano, con un índice de OH de 255 mg de KOH/g de sustancia (4 unidades de óxido de etileno por grupo OH del trimetilolpropano), 198,2 g de ácido acrílico, 11,5 g de ácido p-toluenosulfónico, 9,2 g de p-metoxifenol y 0,6 g de 2,5-di-*terc*-butilhidroquinona en 455,2 g de isooctano, y se calentó a 95°C. Después de aproximadamente 36 horas a reflujo se habían separado 50,5 g de agua, y en este momento el índice de ácido ascendía a 3,4 mg de KOH/g de sustancia. Se eliminó el isooctano por destilación a 50°C y presión reducida. A continuación se añadieron, a 90°C, 19,6 g de metacrilato de glicidilo y se agitó a 100°C durante una hora más. Se obtuvo una resina incolora con un índice de ácido de 0,4 mg de KOH/g, una funcionalidad de OH (por molécula) de 1,11, un contenido de óxido de alquileo de 66% en peso y una viscosidad de 189 mPas (23°C).
- 30

Ejemplo 1: agente aglutinante diluible con agua, conforme a la invención

- 35 En un matraz de vidrio de 2.000 ml con cuatro bocas, equipado con condensador de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, entrada de aire (2 l/h), termómetro interno y embudo de adición por goteo se dispusieron previamente 350,12 g de Desmodur® N3600, 1,20 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metil fenol y 0,72 g de dilaurato de dibutilestano, y se calentó a 60°C. Después se añadieron gota a gota, sucesivamente, en primer lugar 88,66 g de acrilato de hidroxietilo, después 570,47 g de poliálcool alcoxilado parcialmente acrilado 1 y finalmente 188,74 g de MPEG 500 de manera tal que no se superó una temperatura de 65°C. Se continuó agitando hasta que
- 40 el valor teórico de NCO hubo descendido por debajo de 0,2%. Se obtuvo una resina transparente, ligeramente amarillenta, con un contenido residual de NCO de 0,0% y una viscosidad de 19.040 mPas (23°C).

Ejemplo 2 (comparativo): análogamente al Ejemplo 3 del documento DE-A 102010001956

- 45 En un matraz de vidrio de 2.000 ml con cuatro bocas, equipado con condensador de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, entrada de aire (2 l/h), termómetro interno y embudo de adición por goteo se dispusieron previamente 363,03 g de polietilenglicol 1000, 0,56 g de ácido dimetilolpropiónico, 3,79 g de neopentilglicol, 67,36 g de acrilato de hidroxietilo, 191,68 g de diacrilato de dipropilenglicol, 0,56 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol, 0,06 g de fenotiazina, 0,56 gramos de Tempol, 0,03 g de 2,5-di-*terc*-butilhidroquinona y 0,40 g de dilaurato de dibutilestano, y se calentó a 60°C. Después se añadieron gota a gota 139,00 g de Desmodur® T80 de manera tal que no se superó la temperatura de 70°C. Se continuó agitando hasta que se hubo alcanzado un valor de
- 50 NCO de 0,26%. A continuación se añadieron 21,46 g de dibutilamina y se agitó a 65°C durante dos horas más. Finalmente, se añadieron otros 117,46 g de diacrilato de dipropilenglicol. Se obtuvo una resina incolora con una viscosidad de 8.000 mPas (23°C).

Ejemplo 3 (comparativo): análogamente al Ejemplo 1 del documento WO-A 2009/095432

En un matraz de vidrio de 2.000 ml con cuatro bocas, equipado con condensador de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, entrada de aire (2 l/h), termómetro interno y embudo de adición por goteo se dispusieron previamente 210,6 g de Carbowax[®] PEG 3000 y 187,2 g de Carbowax[®] PEG 4000 junto con 58,50 g de diisocianato de isoforona (véase más arriba) y 316 g de acetona, y se calentó a 50°C. Después se añadieron 0,8 g de dilaurato de dibutilestaño y se agitó a 60°C durante aproximadamente dos horas. A continuación se añadieron primeramente 0,8 g de 2,6-di-*terc.*-butil-4-metilfenol y luego 336 g acrilato de pentaeritritol, y se agitó a 70°C hasta que se hubo alcanzado un valor de NCO inferior a 0,2%. Después de eliminar la acetona por destilación bajo presión reducida se obtuvo una resina sólida a 23°C.

Ejemplo 4 (comparativo): análogamente al Ejemplo 2 del documento WO-A 2009/095432

En un matraz de vidrio de 2.000 ml con cuatro bocas, equipado con condensador de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, entrada de aire (2 l/h), termómetro interno y separador de agua se dispusieron previamente 674 g de Polyol R 4290, 935 g de Polyol R 4630, 653 g de isooctano, 16,8 g de ácido p-toluenosulfónico, 6,7 g de 4-metoxifenol, 0,45 g de 2,5-di-*terc.*-butil-hidroquinona y 751 g de ácido acrílico, y se elevó lentamente la temperatura hasta el punto de ebullición del isooctano (95-105°C), hasta que se estableció un reflujo vigoroso. Se separaron después aproximadamente 125 g de agua, y se detuvo la reacción cuando se hubo alcanzado un índice de ácido de 4 mg de KOH/g. El separador de agua fue reemplazado por un puente de destilación, y se eliminó el isooctano por destilación, inicialmente a presión atmosférica y después bajo presión reducida a 50 mbar. Finalmente se añadieron y mezclaron 76 g de Epilox[®] A-1900 y se agitó durante aproximadamente una hora a 100°C.

Se dispusieron previamente 808 g del producto así obtenido en un matraz de vidrio de 1.000 ml con cuatro bocas, equipado con condensador de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, entrada de aire (1 l/h), termómetro interno y embudo de adición por goteo, junto con 0,44 g de 2,6-di-*terc.*-butil-4-metil fenol y 0,74 g de dilaurato de dibutilestaño, y se calentó a 60°C. Después se añadieron gota a gota lentamente 40,8 g de Desmodur[®] y se continuó agitando a 60°C la mezcla hasta que el contenido de NCO hubo descendido por debajo de 0,2%. Se obtuvo una resina incolora con una viscosidad de 830 mPas.

Formulación de barniz y pruebas técnicas de uso

Los (met)acrilatos de poliuretano diluibles con agua preparados fueron mezclados en un dispersador, con cizallamiento a 2.000 revoluciones y durante 10 minutos, con 3% en peso de Irgacure[®] 500 (mezcla de benzofenona y (1-hidroxiciclohexil)fenilcetona de la razón social. BASF SE, Ludwigshafen, DE) y la cantidad correspondiente de agua (véase la Tabla 1). Por medio de un rasqueta de caja con una separación de 90 µm se aplicó la mezcla como una película delgada sobre una placa de vidrio o panel de madera de roble. Después de irradiar con UV (irradiador de mercurio de presión media, IST Metz GmbH, Nürtingen, DE, 411 mJ/cm²) se obtuvieron revestimientos transparentes y sólidos.

La reactividad se midió fijando diferentes velocidades de avance de cinta durante la irradiación con UV (irradiador de mercurio de presión media, IST Metz GmbH, Nürtingen, DE) de productos aplicados sobre vidrio (90 µm) (véase más arriba). Se indica la velocidad más alta de la cinta con la cual aún se obtuvo una película exenta de pegajosidad. Por lo tanto, un valor más alto indica una mayor reactividad.

La estabilidad durante el almacenamiento del barniz fue ensayada a 23°C (t.a.) con respecto a después de cuántos días se produce una separación de fases o una sedimentación.

La adhesión a roble fue ensayada por medio de un ensayo de corte en retícula según la norma DIN EN ISO 2409. (Calificación 0: los bordes cortados son completamente lisos, ninguno de los cuadrados de la retícula se ha desprendido).

La dureza al péndulo según König fue ensayada sobre vidrio según la norma DIN EN ISO 1522.

Los ensayos frente a productos químicos, tales como disolución de hidróxido sódico al 10% o etanol al 48%, se realizaron según las normas DIN 68861-1 y DIN EN 12720 sobre un panel de madera de roble (Calificación 5: la pintura se mantiene sin cambios, Calificación 1: pronunciada alteración de la superficie, por ejemplo desprendimiento del barniz).

Tabla 1: Resultados de pruebas sobre madera o vidrio

Ejemplos	1	2 (comparativo)	3 (comparativo)	4 (comparativo)
Viscosidad al 100% [mPas]	19.040	8.000	sólido	830
Reactividad	40 m/min.	25 m/min.	10 m/min.	15 m/min.
Dureza al péndulo según König	80 s	26 s	70 s	40 s
Resistencia a etanol/agua (48%)	4	1	1	3
Adherencia (roble)	5	5	5	5
Viscosidad al 90% [mPas]	4.400	2.000	11.000	370
Estabilidad en días	>40	>40	>40 d	10
Adherencia (roble)	5	5	5	5
Viscosidad al 80% [mPas]	2.660	1.800	5.000	330
Estabilidad durante el almacenamiento en días	>40	2	>40	1
Adherencia (roble)	0	0	0	0
Viscosidad al 50% [mPas]	1.900	180	7.000	-
Estabilidad en días	>40	1	>40	_(¹)
Adherencia (roble)	0	0	0	-
⁽¹⁾ separación de fases inmediatamente o pocos minutos después de la preparación del barniz				

Todos los productos muestran una muy buena adherencia a madera, siempre que hayan sido diluidos con al menos 20% en peso de agua.

El Ejemplo 1 conforme a la invención presenta una dureza aceptable de más de 50 segundos de péndulo, y es estable a mayores diluciones en agua. En contraste con el Ejemplo 3 (comparativo), el Ejemplo 1 conforme a la invención tiene baja viscosidad incluso con un contenido de sólidos de 100% en peso (es decir, sin diluir) y no es sólido ni tampoco muestra viscosidades significativamente inferiores incluso en las distintas diluciones. Además, el Ejemplo 1 muestra una mejor resistencia a productos químicos (etanol). Por último, es claramente evidente que el Ejemplo conforme a la invención tiene una reactividad claramente mayor que los ejemplos comparativos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar (met)acrilatos de poliuretano de baja viscosidad, diluibles con agua, caracterizado porque los (met)acrilatos de poliuretano se pueden obtener por reacción de los componentes
- 5 (a) al menos un poliisocianato oligomérico con un promedio de al menos tres grupos isocianato,
(c) al menos un polioxialquilenmono-ol,
(d) al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo,
(e) al menos un polioxialquilenpoliol basado en una molécula iniciadora con al menos tres funciones hidroxilo, que se ha hecho reaccionar parcialmente por esterificación con ácido (met)acrílico de modo que todavía quedan en promedio de 0,2 a 1,5, preferiblemente de 0,3 a 1,3 y de manera especialmente preferible de 0,5 a 1,2 funciones hidroxilo,
10 caracterizado porque el producto de reacción tiene un contenido de NCO inferior a 0,5% en peso, y porque el polioxialquilenmono-ol (c) contiene al menos 30% en moles de unidades de óxido de etileno.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque está contenido (b) al menos otro isocianato con al menos dos funciones isocianato.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque está contenido un componente (f) que posee al menos un compuesto con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y al menos una función iónica y/o potencialmente iónica.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque (a) es al menos un poliisocianato oligomérico basado en diisocianato de 1,6-hexametileno.
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque (a) es al menos un poliisocianato oligomérico con grupos isocianurato.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en el caso del componente (c) se trata de un polioxietilenmono-ol con un índice de OH de 18 a 238 mg de KOH/g.
- 25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque (e) contiene en promedio de 0,5 a 8,0 unidades de óxido de etileno por grupo OH de la molécula iniciadora.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo con 20 a 50% en peso del componente (a), 0 a 20% en peso del componente (b), 10 a 30% en peso del componente (c), 4 a 20% en peso del componente (d), 25 a 60% en peso del componente (e) y 0 a 10% en peso del componente (f), con la condición de que la suma de los porcentajes en peso de los componentes (a) hasta (f) sea 100.
- 30 9. (Met)acrilatos de poliuretano diluibles con agua, obtenibles de acuerdo con el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8.
10. (Met)acrilatos de poliuretano diluibles con agua según la reivindicación 9 para producir revestimientos, especialmente de barnices y adhesivos.
- 35 11. Agentes de revestimiento que contienen los (met)acrilatos de poliuretano diluibles con agua según la reivindicación 9.
12. Agentes de revestimiento que contienen
- A) uno o más (met)acrilatos de uretano según la reivindicación 9,
B) compuestos distintos de A), que contienen grupos que por la acción de radiación actínica reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados,
40 C) agentes aglutinantes acuosos no curables por radiación
D) iniciadores,
E) eventualmente agua y/o disolventes
F) eventualmente sustancias auxiliares y aditivas.
13. Uso de los agentes de revestimiento según la reivindicación 11 para producir revestimientos sobre madera, sustratos similares a madera, corcho y sustratos que contienen fibras celulósicas.
45
14. Sustratos revestidos con los agentes de revestimiento según la reivindicación 11.