

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 102**

51 Int. Cl.:

C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 77/388 (2006.01)
C08G 77/46 (2006.01)
C09D 175/16 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C09D 167/07 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.03.2013 PCT/EP2013/054985**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.09.2013 WO13135686**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2013 E 13708827 (4)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 2825578**

54 Título: **Uso de productos de adición de poliisocianato como aditivos para composiciones de agente de recubrimiento endurecibles por radiación**

30 Prioridad:

12.03.2012 EP 12159061

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.10.2016

73 Titular/es:

BYK-CHEMIE GMBH (100.0%)
Abelstrasse 45
46483 Wesel, DE

72 Inventor/es:

HANS, MARC;
JAUNKY, WOJCIECH;
HARTMANN, JÜRGEN y
OMEIS, JÜRGEN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 587 102 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

Uso de productos de adición de poliisocianato como aditivos para composiciones de agente de recubrimiento endurecibles por radiación.

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere al uso del 0,01 al 5 % en peso de productos de adición de poliisocianato como aditivos en composiciones de agente de recubrimiento. La presente invención se refiere además a composiciones de agente de recubrimiento que contienen los productos de adición de poliisocianato.

Estado de la técnica

- 10 En el caso del endurecimiento por radiación se convierten por medio de radiación energética, tal como por ejemplo luz UV o haces de electrones, monómeros y oligómeros reactivos, en materiales de alto peso molecular. El endurecimiento por radiación es un proceso muy rápido en comparación con el tratamiento térmico, que permite altas velocidades de producción. Adicionalmente, el rápido endurecimiento permite un modo de trabajo con ahorro de espacio y que cuida el material. El endurecimiento por radiación ofrece claras ventajas en cuanto al medio ambiente, tal como por ejemplo bajos valores de emisión y una menor necesidad de energía. El endurecimiento por radiación se emplea por ejemplo para la producción de materiales de recubrimiento, lacas, tintas de impresión, etc. Los recubrimientos se caracterizan en muchos casos por una mejor calidad, sobre todo en cuanto al brillo y la resistencia al desgaste.

Los recubrimientos endurecibles por radiación, tintas de impresión y/o lacas de impresión se describen por ejemplo en "UV & EB Curing Formulations for Printing Inks, Coatings & Paints" R.Holman, P. Oldring, Londres 1988.

- 20 Debido a la rápida expansión de esta tecnología aumentan constantemente los requisitos en cuanto a las composiciones endurecibles por radiación y se vuelven visiblemente más variados. La aditivación de composiciones endurecibles es un procedimiento para obtener productos endurecidos con propiedades mejoradas.

- 25 Para obtener por ejemplo recubrimientos repelentes de la suciedad con las denominadas propiedades Easy-to-clean, se emplean hoy en día habitualmente compuestos de flúor y/o silicona. El documento WO 98/03574 describe polisiloxanos α,ω -hidroxifuncionales que contienen flúor, que pueden usarse por ejemplo para proporcionar a distintos materiales industriales propiedades tales como repelencia del agua y aceite, propiedades de antiincrustación y liberación.

En el documento WO 2005/066224 A1 se describen fluoroacrilatos que repelen el agua y el aceite, que están formados por macromonómeros fluorados que contienen uretano.

- 30 Debido a las consideraciones ecológicas con respecto a los hidrocarburos perfluorados existe la necesidad de compuestos libres de flúor. En el caso del uso de aditivos en composiciones endurecibles por radiación es ventajoso además que los aditivos pueden reaccionar con el aglutinante, es decir, contienen grupos polimerizables. La integración de los aditivos en la composición endurecida permite propiedades permanentes e impide que los aditivos se acumulen en la superficie y lleven a una película perturbadora. Además, la integración de los aditivos desempeña un papel importante en recubrimientos para sustratos, que se emplean por ejemplo en la industria alimentaria como recipientes o embalajes. La migración y la salida de los polímeros de la capa de laca en el contexto del recubrimiento para embalajes para alimentos resultaría muy desventajosa.

Una tecnología adecuada para la síntesis de polisiloxanos (met)acrilofuncionales es la reacción de (met)acrilatos funcionales y polisiloxanos funcionales con isocianatos al menos difuncionales.

- 40 Los siguientes polisiloxano(met)acrilatos que contienen grupos uretano así como urea endurecibles por radiación se conocen así mismo de la bibliografía y se usan en composiciones de agente de recubrimiento endurecibles por radiación:

- 45 En "Preparation and properties of UV-curable poli(dimethylsiloxane)uretane acrylate. Chiang, Wen-Yen; Shu, Wey-Jye. Dep. Chem. Eng., Tatung Inst. Technol., Taipei, Taiwan. Angewandte Makromolekulare Chemie (1988), 160 41-66" así como en "Preparation and properties of UV-curable poly(dimethylsiloxane)uretane acrylate. II. Property-Structure/ Molecular-weight relationships. Chiang, Wen-Yen; Shu, Wey-Jye. Dep. Chem. Eng., Tatung Inst. Technol., Taipei, Taiwan. Journal of Applied Polymer Science (1988), 36, 1889-1907", se divulgan acrilatos de polisiloxano que contienen grupos uretano endurecibles por UV, que se producen a base de polidimetilsiloxano- α,ω -diol (PDMS), un diisocianato y un metacrilato de hidroxietilo. Se examinaron las propiedades físicas de estos materiales endurecibles por UV, en particular con respecto a sus dependencias del porcentaje de cantidad de sustancia del PDMS o su dependencia del tipo del diisocianato empleado. Así mismo se examinó la influencia de distintos diluyentes reactivos

y algunos pigmentos.

5 En "Properties of ultraviolet cured polydimethylsiloxane-urea acrylates. Yu, X.; Nagarajan, M. R.; Li, C.; Speckhard, T. A.; Cooper, S. L. Dep. Chem. Eng., Univ. Wisconsin, Madison, WI, USA. Journal of Applied Polymer Science (1985), 30(5), 2115-2135", se divulgan acrilatos de polisiloxano que contienen grupos urea endurecibles por UV, que se producen a base de polidimetilsiloxanos terminados con aminopropilo (ATPS) y una metacrilato de isocianatoetilo. Los oligómeros así obtenidos se endurecen por radiación por UV en presencia de diluyentes reactivos. Las propiedades físicas de los materiales endurecibles por UV así obtenidos se examinaron en particular con respecto a sus dependencias del porcentaje de cantidad de sustancia del ATPS o su dependencia del tipo del diluyente reactivo empleado.

10 Los productos de reacción de polisiloxanos funcionalizados de manera correspondiente con isocianatos y (met)acrilatos están descritos en la bibliografía. Por ejemplo el documento WO00/12588 describe, entre otras cosas, el uso de polímeros de este tipo en la cosmética del cabello. El documento EP0937998A describe el uso de polisiloxanos que están enlazados a través de un grupo uretano con grupos polimerizables, en materiales de lentes de contacto.

15 El documento EP 1469029 B1 describe poliesteriloxanacrilatos, producidos mediante la reacción de polisiloxanos modificados de manera α,ω -orgánica con isocianatos y uno o varios poliester(met)acrilatos, y su uso en recubrimientos endurecibles por radiación.

20 El documento WO 98/46693 A1 describe una composición de resina endurecible líquida que lleva a materiales de recubrimiento endurecidos para una matriz de banda (*ribbon matrix*) para fibras ópticas y fibras de cubierta con buenas propiedades superficiales de deslizamiento. La composición contiene dos polidimetilsiloxanos (PDMS) distintos. El primer PDMS contiene al menos dos enlaces uretano, un grupo orgánico que no puede polimerizarse por radicales y que está unido a al menos un extremo del primer PDMS y un grupo (met)acrilato a al menos un extremo del primer PDMS. El segundo PDMS contiene al menos dos grupos uretano y un grupo orgánico que no contiene ningún grupo, que es polimerizable por radicales. Dicho grupo orgánico está unido así mismo a al menos un extremo del segundo PDMS. Dichos polímeros se emplean en cantidades aditivas.

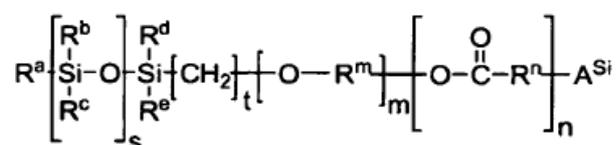
30 Debido a las ventajas enumeradas anteriormente ganan cada vez más importancia las composiciones de agente de recubrimiento endurecibles por radiación. Por lo tanto, existe una necesidad siempre creciente de composiciones endurecibles por radiación, que contienen aditivos digeribles que no llevan a turbideces y/o alteraciones superficiales, sino a productos endurecidos con propiedades superficiales excelentes. Además se desean propiedades superficiales adecuadas de deslizamiento, y resistencia a arañazos, así como propiedades repelentes del agua y el aceite y una resistencia elevada frente a suciedades de todo tipo del producto endurecido.

35 Es decir, la presente invención se basaba en el objetivo de poner a disposición un aditivo endurecible por radiación, que contiene polisiloxano para su uso en composiciones de agente de recubrimiento endurecibles por radiación que, en comparación con los compuestos conocidos por el estado de la técnica, presenta una alta compatibilidad en una pluralidad de composiciones de agente de recubrimiento endurecibles por radiación y recubrimientos y, al mismo tiempo lleva a propiedades superficiales excelentes.

40 Con ayuda del objeto de la presente invención se obtendrán recubrimientos con propiedades superficiales mejoradas. Con ello se entiende el excelente equilibrio entre una baja formación de cráteres, una excelente nivelación así como una menor turbidez y otras propiedades ventajosas tales como la resistencia frente a suciedades así como excelentes propiedades de deslizamiento. La presente invención se basaba además en el objetivo de mantener propiedades ventajosas tales como una baja formación de cráteres, una nivelación excelente, una menor turbidez y la resistencia frente a suciedades y mejorar adicionalmente las propiedades de deslizamiento con respecto al estado de la técnica.

45 Sorprendentemente se descubrió que el presente objetivo se consiguió mediante el uso del 0,01 al 5 % en peso de los productos de adición de poliisocianato, que pueden obtenerse mediante reacción de

i. al menos un polisiloxano, que tiene la siguiente estructura (I)



en la que $t = 2$ a 30 , $m = 0$ a 100 , $n = 0$ a 100 , $s = 1$ a 400 ,

R^a representa un resto alquilo halogenado con 1 a 30 átomos de carbono, un resto alquilo lineal con 1 a 30 átomos de carbono, un resto alquilo ramificado o cíclico con 3 a 30 átomos de carbono o un resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono o un resto alquilarilo o un resto arilalquilo con 7 a 30 átomos de carbono,

5 todos los R^b , R^c , R^d y R^e representan independientemente entre sí restos alquilo lineales con 1 a 6 átomos de carbono, restos alquilo ramificados o cíclicos con 3 a 6 átomos de carbono o restos arilo con 6 a 12 átomos de carbono o restos alquilarilo o restos arilalquilo con 7 a 12 átomos de carbono,

R^d y R^e pueden representar además independientemente entre sí $R^a[SiR^bR^cO]^s$, en el que R^a , R^b , R^c y s son tal como se define anteriormente y se seleccionan independientemente del mismo, las m unidades $(O-R^m)$ y las n unidades $(O-CO-R^n)$ en la unidad estructural $[O-R^m]_m-[O-CO-R^n]_n$ están dispuestas en cualquier orden,

10 R^m representa un resto alquileo lineal con 2 a 4 átomos de carbono o un resto alquileo ramificado con 3 o 4 átomos de carbono,

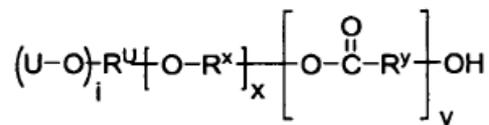
R^n representa un resto alquileo lineal con 2 a 6 átomos de carbono o un resto alquileo ramificado con 3 a 6 átomos de carbono o un resto alquileo cíclico con 3 a 6 átomos de carbono,

15 los restos R^m y R^n se seleccionan independientemente para cada una de las m unidades $(O-R^m)$ y cada una de las n unidades $(O-CO-R^n)$,

y en el caso de A^{Si} se trata de un grupo OH, NH_2 o CO_2H ;

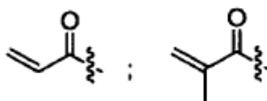
ii. al menos un poliisocianato con al menos tres grupos NCO,

iii. al menos un (met)acrilato, que tiene la siguiente estructura (II):



20 en la que $x = 0$ a 100, $y = 0$ a 100,

U representa uno de los siguientes grupos:



R^U representa un resto orgánico de valencia $(i+1)$ con $i = 1$ a 5,

25 las x unidades $(O-R^x)$ y las y unidades $(O-CO-R^y)$ en la unidad estructural $[O-R^x]_x-[O-CO-R^y]_y$ están dispuestas en cualquier orden,

R^x representa un resto alquileo lineal con 2 a 4 átomos de carbono o un resto alquileo ramificado con 3 o 4 átomos de carbono,

R^y representa un resto alquileo lineal con 2 a 6 átomos de carbono o un resto alquileo ramificado con 3 a 6 átomos de carbono o un resto alquileo cíclico con 3 a 6 átomos de carbono,

30 los restos R^x y R^y se seleccionan independientemente para cada una de las x unidades $(O-R^x)$ y cada una de las y unidades $(O-CO-R^y)$, y

iv. opcionalmente uno o varios compuestos reactivos con isocianatos de estructura (III), que es distinto de los componentes empleados en i a iii:

$R^Z-(A^Z)^z$; con $z = 1$ o 2

35

en el que R^z representa un resto alifático o aromático y en el caso de A^z se trata de un grupo OH, NH_2 o CO_2H , y $m + n + x + y \geq 3$, como aditivos en composiciones de agente de recubrimiento endurecibles por radiación, refiriéndose los datos de porcentaje en peso a la formulación total de la composición de agente de recubrimiento endurecible por radiación.

- 5 A continuación, por un producto de adición de poliisocianato se entenderá el producto de reacción de un poliisocianato con compuestos que contienen un grupo OH, NH_2 o CO_2H .

El término (met)acrilato abarca, en el presente documento, tanto acrilato como metacrilato. Para el caso de que $i > 1$ pueden emplearse exclusivamente grupos acrilato, exclusivamente grupos metacrilato o están presentes tanto grupos acrilato como metacrilato. Preferentemente se emplean grupos acrilato.

- 10 En el polisiloxano de estructura (I) t adopta valores de 2 a 30 y s adopta valores de 1 a 400. Preferentemente $t = 3$ a 6 y de manera especialmente preferente $t = 3$. Además, preferentemente $s = 4$ a 200. El resto R^a representa un resto alquilo halogenado con 1 a 30 átomos de carbono, un resto alquilo lineal con 1 a 30, preferentemente 1 a 6 átomos de carbono, un resto alquilo ramificado o cíclico con 3 a 30 átomos de carbono o un resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono o un resto alquilarilo o un resto arilalquilo con 7 a 30 átomos de carbono.

- 15 Preferentemente R^a no está fluorado. De manera especialmente preferente R^a no está halogenado. R^a representa preferentemente un resto metilo, etilo, propilo o butilo y de manera muy especialmente preferente representa un resto metilo o un resto butilo.

- 20 Los restos R^b , R^c , R^d y R^e representan independientemente entre sí restos alquilo lineales con 1 a 6 átomos de carbono, restos alquilo ramificados o cíclicos con 3 a 6 átomos de carbono o restos arilo con 6 a 12 átomos de carbono o restos alquilarilo o restos arilalquilo con 7 a 12 átomos de carbono.

Los restos R^d y R^e pueden representar además independientemente entre sí $R^a[SiR^bR^cO]^s$, en el que R^a , R^b , R^c y s son tal como se define anteriormente y se seleccionan independientemente del mismo.

- 25 Preferentemente en el caso de R^b , R^c , R^d y R^e representan independientemente entre sí restos alquilo lineales con 1 a 6 átomos de carbono, restos alquilo ramificados o cíclicos saturados con 3 a 6 átomos de carbono o restos arilo con 6 a 12 átomos de carbono o resto alquilarilo o restos arilalquilo con 7 a 12 átomos de carbono.

De manera especialmente preferente R^b , R^c , R^d y R^e representan independientemente entre sí restos metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo o restos fenilo sustituidos, de manera muy especialmente preferente representan restos metilo.

Las m unidades $(O-R^m)$ y las n unidades $(O-CO-R^n)$ están dispuestas en la unidad estructural $[O-R^m]_m-[O-CO-R^n]_n$ en cualquier orden.

- 30 Preferentemente, la unidad estructural $[OR^m]_m-[O-CO-R^n]_n$ con respecto a las m unidades $(O-R^m)$ y las n unidades $(O-COR^n)$ se encuentra en forma de un copolímero multibloque. De manera especialmente preferente la unidad estructural $[O-R^m]_m-[O-COR^n]_n$ con respecto a las m unidades $(O-R^m)$ y las n unidades $(O-CO-R^n)$ se encuentra en forma de un copolímero dibloque. De manera muy especialmente preferente están presentes exclusivamente grupos poliéter y ningún grupo poliéster. Así mismo de manera muy especialmente preferente la estructura (I) contiene únicamente una unidad $(O-R^m)$ y ningún grupo poliéster adicional.

- 35

El resto R^m representa un resto alquileo lineal con 2 a 4 átomos de carbono o un resto alquileo ramificado con 3 o 4 átomos de carbono.

Preferentemente en el caso de R^m se trata de un resto etileno, propileno o butileno, de manera especialmente preferente de un resto etileno o propileno y de manera muy especialmente preferente de un resto etileno.

- 40 En el polisiloxano de estructura (I) m adopta los valores 0 a 100. Se prefiere que m adopte valores de $m = 1$ a 50 y de manera especialmente preferente de $m = 1$ a 25.

El resto R^n representa un resto alquileo lineal con 2 a 6 átomos de carbono o un resto alquileo ramificado con 3 a 6 átomos de carbono o un resto alquileo cíclico con 3 a 6 átomos de carbono.

- 45 Preferentemente en el caso de R^n se trata de un resto alquileo lineal con 4 o 5, de manera muy especialmente preferente con 5 átomos de carbono.

En el polisiloxano de estructura (I) n adopta los valores 0 a 100. Se prefiere que n adopte valores de $n = 0$ a 15.

Los restos R^m y R^n se seleccionan independientemente para cada una de las m unidades ($O-R^m$) y cada una de las n unidades ($O-CO-R^n$). Preferentemente, en un bloque de unidades ($O-R^m$) los R^m son idénticos en todas las unidades ($O-R^m$). Se prefiere así mismo que en un bloque de unidades ($O-R^m$) estén presentes en total solo dos tipos distintos de restos R^m .

- 5 Se prefiere además que en un bloque de unidades ($O-CO-R^n$) los R^n sean idénticos en todas las unidades ($O-CO-R^n$).

En el caso de A^{Si} se trata de un grupo OH, NH_2 o CO_2H . Preferentemente se trata de un grupo OH.

- 10 El polisiloxano de estructura (I) tiene una estructura lineal o ramificada, preferentemente una estructura lineal. El resto $R^a[SiR^bR^cO]SiR^dR^e$ del polisiloxano de estructura (I) tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 200 a 30000 g/mol, de manera especialmente preferente en el intervalo de 500 a 10000 g/mol y de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 500 a 5000 g/mol.

- 15 Para determinar el peso molecular promedio en peso se mide el peso molecular correspondiente del polisiloxano mono-SiH-funcional correspondiente de fórmula general $R^a[SiR^bR^cO]SiR^dR^e-H$ por medio de cromatografía de permeación en gel frente a un patrón de poliestireno. Como agente de elución se usa tetrahidrofurano. El material de la columna se compone de copolímeros de estireno-divinilbenceno.

- 20 Los poliisocianatos que van a utilizarse contienen al menos tres grupos NCO. En el caso de los poliisocianatos se trata de oligómeros que contienen grupos isocianurato, biuret, alofanato, iminooxadiazindiona, uretano, carbodiimida, urea y/o uretdiona. Los compuestos de este tipo pueden producirse a partir de diisocianatos. Reacciones correspondientes se mencionan en RÖMPP Lexikon, Lacke und Druckfarben, 10ª edición, Georg Thieme Verlag 1998, "Polyisocyanate" página 463.

Como diisocianatos para la producción de los poliisocianatos se emplean preferentemente diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos. Por ejemplo se emplean diisocianatos alifáticos aril-sustituídos, tal como se describen en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Volumen 14/2, páginas 61-70 y en un artículo de W. Siefken, Justus Liebig's Annalen der Chemie 562, páginas 75-136.

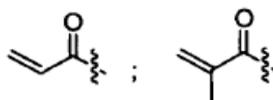
- 25 Ejemplos preferidos son 1,2-etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 2,2,4-(2,4,4)-tri-metil-1,6-hexametilendiisocianato (TMDI), 1,9-diisocianato-5-metilnonano, 1,8-diisocianato-2,4-dimetiloctano, 1,12-dodecandiisocianato, w,w' -diisocianatodipropil éter, ciclobuten-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, 3-isocianato-metil-3,5,5-trimetil-ciclohexilisocianato (isophorondiisocianato, IPDI), 1,4-diisocianatometil-2,3,5,6-tetrametil-ciclohexano, decahidro-8-metil-(1,4-metano-naftalen-2 (o 3), 5-
30 ilendimetilendiisocianato, hexahidro-4,7-metano-indan-1 (o 2), 5 (o 6) ilendimetilendiisocianato, hexahidro-4,7-metanoindan-1 (o 2), 5 (o 6) ilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-hexahidrotolulendiisocianato (H6-TDI), 2,4-y/o 2,6-toluenodiisocianato (TDI), perhidro-2,4'-difenilmetandiisocianato, perhidro-4,4'-difenilmetandiisocianato (H_{12} MDI), 4,4'-diisocianato-3,3',5,5'-tetrametildiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-2,2',3,3',5,5',6,6'-octametildiciclohexilmetano, ω,ω' -diisocianato-1,4-dietilbenceno, 1,4-diisocianatometil-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2-metil-1,5-diisocianatopentano
35 (MPDI), 2-etil-1,4-diisocianatobutano, 1,10-diisocianatodecano, 1,5-diisocianatohexano, 1,3-diisocianatometilciclohexano, 1,4-diisocianatometilciclohexano, así como cualquier mezcla de estos compuestos. Isocianatos preferidos adicionales se describen en el artículo mencionado de Siefken en las páginas 122 y siguientes. 2,5(2,6)-Bis(isocianatometil)biciclo[2.2.1]heptano (NBDI) está preferentemente en forma pura o como parte de una mezcla. Se prefieren especialmente los isocianatos alifáticos y cicloalifáticos fáciles de obtener y sus mezclas de isómeros.

Preferentemente los poliisocianatos pueden prepararse mediante trimerización de diisocianatos. Los trímeros resultantes se denominan isocianuratos.

- 45 De manera especialmente preferente se emplean por ejemplo trímeros de HMDI e IPDI. Los poliisocianatos de este tipo pueden obtenerse por ejemplo con el nombre comercial Desmodur N3300 de Bayer AG y Vestanat T18907100 de Degussa AG.

Se prefiere además que el poliisocianato en sí no contenga ningún grupo uretano.

En el (met)acrilato de estructura (II) el resto U representa uno de los siguientes grupos:



Además, el resto R^U representa un resto orgánico de valencia $(i+1)$ con $i = 1$ a 5. Preferentemente $i = 1$. Para $i = 1$, en el caso de R^U se trata preferentemente de un resto alquileo lineal con 2 a 4 átomos de carbono o un resto alquileo ramificado con 3 a 4 átomos de carbono. De manera especialmente preferente, para $i = 1$ en el caso de R^U se trata de un resto etileno.

- 5 Se prefiere así mismo que se empleen exactamente un (met)acrilato de estructura (II) con $i = 1$ y exactamente un (met)acrilato de estructura (II) con $i > 1$. El porcentaje del (met)acrilato de estructura (II) con $i > 1$ se encuentra a este respecto preferentemente en el intervalo del 5 al 50 % en moles, de manera especialmente preferente en el intervalo del 10 al 40 % en moles y de manera muy especialmente preferente en el intervalo del 20 al 30 % en moles, en cada caso con respecto a la cantidad de sustancia total del (met)acrilato de estructura (II) con $i = 1$ y del (met)acrilato de estructura (II) con $i > 1$.

Para $i = 2$, en el caso de $(U-O)^i-R^U$ se trata preferentemente de un resto trimetilolpropano correspondiente. Para $i = 3$, en el caso de $(U-O)^i-R^U$ se trata preferentemente de un resto pentaeritrol correspondiente. Para $i = 4$, en el caso de $(U-O)^i-R^U$ se trata preferentemente un resto pentaeritroltrimetilol éter correspondiente. Para $i = 5$, en el caso de $(U-O)^i-R^U$ se trata preferentemente de un resto dipentaeritrol correspondiente.

- 15 Las x unidades $(O-R^x)$ y las y unidades $(O-CO-R^y)$ están dispuestas en cualquier orden en la unidad estructural $[O-R^x]_x[O-CO-R^y]_y$.

De manera análoga a la estructura (I), la unidad estructural $[O-R^x]_x[O-CO-R^y]_y$ se encuentra preferentemente en forma de un copolímero multibloque y de manera especialmente preferente en forma de un copolímero dibloque. De manera muy especialmente preferente están presentes o bien solo grupos poliéter o bien solo grupos poliéster.

- 20 El resto R^x representa un resto alquileo lineal con 2 a 4 átomos de carbono o un resto alquileo ramificado con 3 o 4 átomos de carbono.

Preferentemente, en el caso de R^x se trata de un resto etileno, propileno o butileno, de manera especialmente preferente de un resto etileno o propileno y de manera muy especialmente preferente de un resto etileno.

En el (met)acrilato de estructura (II), x adopta valores de 0 a 100. Preferentemente $x = 0$ a 25.

- 25 El resto R^y representa un resto alquileo lineal con 2 a 6 átomos de carbono o un resto alquileo ramificado con 3 a 6 átomos de carbono o un resto alquileo cíclico con 3 a 6 átomos de carbono.

Preferentemente, en el caso de R^y se trata de un resto alquileo lineal con 4 a 6, preferentemente 5 átomos de carbono.

En el (met)acrilato de estructura (II) y adopta valores de 0 a 100. Preferentemente $y = 2$ a 15.

- 30 Los restos R^x y R^y se seleccionan independientemente para cada una de las x unidades $(O-R^x)$ y cada una de las y unidades $(O-CO-R^y)$. Preferentemente, en un bloque de unidades $(O-R^x)$ los R^x son idénticos en todas las unidades $(O-R^x)$ y en un bloque de unidades $(O-CO-R^y)$ los R^y son idénticos en todas las unidades $(O-CO-R^y)$.

- 35 Ejemplos de (met)acrilatos hidroxifuncionales de acuerdo con la fórmula anterior son por ejemplo, pero no exclusivamente, los compuestos conocidos bajo el nombre comercial Placel FA así como Placel FM de la empresa Daicel Chemical Industries, los compuestos conocidos bajo el nombre comercial SR495B, SR399, SR444D y SR604 de la empresa Sartomer o los compuestos que pueden obtenerse bajo el nombre comercial Blemmer AE, AP, E, P, PE, PP o PEP de la empresa NOF Corporation. Preferentemente, en el caso de A^z se trata de un grupo OH o NH_2 . Se prefiere además que $z = 1$.

En el caso de R^z se trata de un resto alifático o aromático.

- 40 Preferentemente, para $z = 1$, en el caso de R^z se trata de un resto alquilo, un resto alqueno, un resto alquilo halogenado, un resto arilo, un resto arilalquilo, un resto alquilarilo, un poliéster o un resto poliéter.

- 45 De manera especialmente preferente, para $z = 1$, en el caso de R^z se trata de un resto alquilo halogenado con 1 a 30 átomos de carbono, un resto alquilo lineal con 1 a 30 átomos de carbono, un resto alquilo ramificado o cíclico con 3 a 30 átomos de carbono, un resto alqueno lineal con 2 a 30 átomos de carbono, un resto alqueno ramificado con 3 a 30 átomos de carbono o un resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono o un resto alquilarilo o un resto arilalquilo con 7 a 30 átomos de carbono.

ES 2 587 102 T3

Preferentemente, para $z = 1$, R^z no está fluorado. De manera especialmente preferente, para $z = 1$, R^z no está halogenado.

Se prefiere así mismo que en el caso de R^z se trate de un resto alifático que contiene grupos éter y/o éster.

5 Ejemplos de compuestos de estructura (III) son alcohol butílico, alcohol oleílico, alcohol estearílico, bencilamina, estearilamina, oleilamina, poliéteres o poliésteres hidroxifuncionales, tales como por ejemplo monometilpolietilenglicol, monobutilpolietilenglicol, monoalilpolietilenglicol, monopropenilpolietilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, monoalquilpoli- ϵ -caprolactona o poli- ϵ -caprolactona.

Además es $m + n + x + y \geq 3$.

Preferentemente además es $m + n + x + y \geq 6$ y $m + n + x + y \geq 10$

10 De manera especialmente preferente es $30 \geq m + n + x + y \geq 3$. De manera muy especialmente preferente es $25 \geq m + n + x + y \geq 6$.

Así mismo preferentemente es $20 \geq m + n \geq 1$ y $13 \geq x + y \geq 1$ o $6 \geq x + y \geq 1$.

Se prefiere además que $m = 1$ a 20 y $n = 0$. De manera especialmente preferente es además $m = 1$ a 5 y $n = 0$.

15 Se prefiere además que $x = 1$ a 13 e $y = 0$ o $x = 0$ e $y = 1$ a 6. Igualmente preferentemente son además $x = 0$ e $y = 2$ a 6.

Todos los intervalos mencionados anteriormente para m y n o x e y pueden combinarse aleatoriamente entre sí.

20 Mediante la adición de los productos de adición de poliisocianato a agentes de recubrimiento, pueden conseguirse superficies anti-adhesivas, repelentes de la suciedad, fáciles de limpiar. A este respecto, los porcentajes de silicona hidrófobos llevan a las propiedades que van a alcanzarse, mientras que las unidades $(O-R^m)$, $(O-CO-R^n)$, $(O-R^x)$ y $(O-CO-R^y)$ contribuyen a la compatibilidad, predominando no obstante el porcentaje de los grupos hidrófobos, para conseguir un efecto repelente de la suciedad. Preferentemente, por consiguiente, es $m + n + x + y < s$. De manera especialmente preferente es $m + n + x + y < 1/2 \cdot s$.

25 Se prefiere además que los grupos NCO del al menos un poliisocianato se hagan reaccionar por completo. La reacción de dichos grupos NCO puede determinarse por medio del contenido en NCO de los productos de adición de poliisocianato. Por una reacción completa se entiende, en el sentido de la presente solicitud, un contenido en NCO inferior al 5 % en peso, preferentemente inferior al 3 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 2 % en peso y de manera muy especialmente preferente inferior al 1 % en peso.

Todas las relaciones molares designadas a continuación se refieren a las relaciones correspondientes de los eductos que van a emplearse.

30 Los componentes respectivos se emplean con la condición de que la relación molar del al menos un polisiloxano de estructura (I) y del al menos un (met)acrilato de estructura (II) con respecto a los grupos NCO contenidos en el al menos un poliisocianato ascienda por ejemplo a de 0,7 a 1,2, preferentemente de 0,8 a 1,15, de manera especialmente preferente de 0,9 a 1,1 y de manera muy especialmente preferente de 0,95 a 1,05. Además, la relación molar de uno o varios compuestos de estructura (III) reactivos con isocianatos con respecto a los grupos NCO contenidos en el al menos un poliisocianato asciende por ejemplo a de 0 a 0,6, preferentemente de 0 a 0,3, de manera especialmente preferente de 0 a 0,1 y de manera muy especialmente preferente de 0 a 0,05.

Se prefiere que no emplear ningún compuesto de estructura (III) reactivo con isocianatos.

40 El polisiloxano de estructura (I) y el (met)acrilato de estructura (II) se emplean con la condición de que la relación molar entre el al menos un polisiloxano de estructura (I) y el al menos un (met)acrilato de estructura (II) se encuentre por ejemplo entre 0,01 y 0,6, preferentemente entre 0,05 y 0,5, de manera especialmente preferente entre 0,1 y 0,4 y de manera muy especialmente preferente entre 0,15 y 0,3.

45 Si tiene lugar una reacción con varios compuestos de estructura (III) reactivos con isocianatos, entonces el porcentaje de cantidad de sustancia en tales compuestos de estructura (III) reactivos con isocianatos, para los que $z = 2$, asciende preferentemente a menos del 10 %, de manera especialmente preferente menos del 5 % y de manera muy especialmente preferente menos del 1 % con respecto a la cantidad de sustancia total de los compuestos de estructura (III) reactivos con isocianatos.

Se prefiere así mismo que solo se empleen aquellos compuestos de estructura (III) reactivos con isocianatos, para los que $z = 1$.

Los productos de adición de poliisocianato tienen en tetrahidrofurano una solubilidad de por ejemplo al menos 5 g/l, preferentemente al menos 10 g/l, de manera especialmente preferente al menos 20 g/l y de manera muy especialmente preferente al menos 30 g/l a, en cada caso, 20 °C.

Una forma de realización típica muy especialmente preferida de los productos de adición de poliisocianato que van a emplearse para el uso de acuerdo con la invención tiene por ejemplo las siguientes características:

- La estructura (I) en cuestión es $t = 3$ y $s = 4$ a 200.
- En el caso de todos los restos R^a , R^b , R^c , R^d y R^e se trata en cada caso de un resto metilo.
- 10 • El polisiloxano de estructura (I) está formado exclusivamente por unidades (O- R^m). A este respecto, en el caso de todos los R^m se trata o bien exclusivamente de grupos etileno o en el caso de todos los R^m se trata o bien de un resto etileno o bien propileno. en ambos casos $m = 1$ a 20 y $n = 0$.
- A^{Si} es un grupo OH.
- 15 • El resto $R^a[SiR^bR^cO]SiR^dR^e$ del polisiloxano de estructura (I) tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 500 a 5000 g/mol.
- En el caso del poliisocianato se trata preferentemente de un isocianurato con tres grupos NCO.
- Se emplean preferentemente exactamente uno o exactamente dos (met)acrilatos de estructura (II). Si se emplea exactamente un (met)acrilato de estructura (II), entonces $i = 1$. Si se emplean dos (met)acrilatos de estructura (II), entonces para uno de dichos (met)acrilatos $i = 1$ y para el otro $i = 3$, encontrándose el porcentaje del (met)acrilato de estructura (II) con $i = 3$ en el intervalo del 20 al 30 % en moles, en cada caso con respecto a la cantidad de sustancia total del (met)acrilato de estructura (II) con $i = 1$ y del (met)acrilato de estructura (II) con $i = 3$.
- 20 • Para $i = 1$, en el caso de R^U se trata preferentemente de un resto etileno.
- Para $i = 3$, en el caso de (U-O)- R^U se trata preferentemente de un resto pentaeritritol correspondiente.
- La estructura (II) tiene o bien solo unidades (O- R^x), en las que $x = 1$ a 13 o exclusivamente unidades (O-COR y), en las que $y = 1$ a 6.
- 25 • En el caso de todos los restos R^x se trata de un resto etileno.
- En el caso de todos los restos R^y se trata de un resto pentametileno.
- No tiene lugar ninguna reacción adicional con un compuesto de estructura (III) reactivo con isocianatos.
- Se hacen reaccionar todos los grupos isocianato del poliisocianato.
- 30 • Preferentemente la relación molar entre el al menos un polisiloxano y el al menos un (met)acrilato se selecciona de modo que esta se encuentra entre 0,15 y 0,3.
- Preferentemente se emplea en cada caso solo un polisiloxano de estructura (I), un isocianurato con tres grupos NCO y un (met)acrilato de estructura (II).
- 35 • Los productos de adición de poliisocianato tienen un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 500 a 60000 g/mol.

Los productos de adición de poliisocianato empleados para el uso de acuerdo con la invención, que pueden obtenerse mediante reacción de

- 40 i. al menos un polisiloxano, que tiene la estructura (I),
- ii. al menos un poliisocianato con al menos tres grupos NCO,
- iii. al menos un (met)acrilato, que tiene la estructura (II),
- iv. y opcionalmente uno o varios compuestos de estructura (III) reactivos con isocianatos,

pueden producirse por ejemplo mediante combinación de todos los componentes de una vez y posterior reacción. Es así mismo posible combinar entre sí dos componentes y hacerlos reaccionar entre sí. A continuación puede tener lugar entonces la reacción con componentes adicionales.

- 45 En este sentido son posibles, en principio, todas las sucesiones concebibles. Preferentemente se hace reaccionar en primer lugar el (met)acrilato con el poliisocianato y a continuación tiene lugar la reacción con el polisiloxano y opcionalmente con el compuesto de estructura (III) reactivo con isocianatos. Se prefiere además que en cada caso solo se emplee un polisiloxano de estructura (I), un poliisocianato con al menos tres grupos NCO, y opcionalmente un compuesto de estructura (III) reactivo con isocianatos. Igualmente preferentemente se emplea en cada caso un
- 50 (met)acrilato de estructura (II) con $i = 1$ y opcionalmente un (met)acrilato de estructura (II) adicional con $i > 1$.

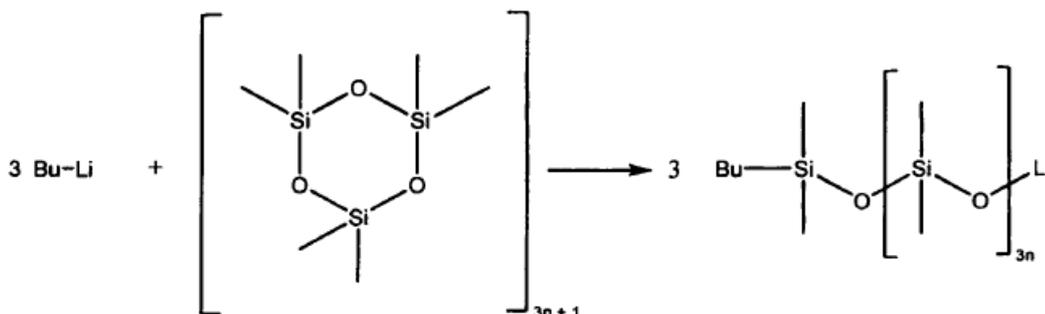
- 55 Por regla general, sobre la base de una reacción tal como se expuso anteriormente, se obtiene una mezcla de productos de adición de poliisocianato. Los productos de adición de poliisocianato resultantes presentan, en cuanto a su frecuencia en la mezcla resultante, una distribución estadística. Dicha distribución puede verse afectada, por ejemplo, por la relación de cantidad de sustancia de los componentes respectivos. Igualmente, tiene relevancia en qué orden se hacen reaccionar entre sí los componentes individuales. Una influencia adicional sobre la composición de la mezcla resultante resulta de que pueden emplearse uno o varios compuestos de un componente determinado, es decir, por ejemplo varios polisiloxanos diferentes de estructura (I).

- Es también concebible que se produzca de manera dirigida un determinado producto de adición de poliisocianato. Esto se ilustrará a continuación a modo de ejemplo en la reacción de un isocianurato con tres grupos NCO con en cada caso un polisiloxano de estructura (I) y un (met)acrilato de estructura (II). En primer lugar se añade gota a gota un equivalente de un polisiloxano de estructura (I) a un exceso del isocianurato con tres grupos NCO. De este modo se genera un producto de adición de un isocianurato correspondiente con exactamente un polisiloxano de estructura (I). El isocianurato en exceso se separa. Los grupos NCO restantes pueden hacerse reaccionar ahora con un (met)acrilato de estructura (II). Se obtiene por lo tanto un isocianurato uno de cuyos grupos NCO se hicieron reaccionar con un polisiloxano de estructura (I) y cuyos otros dos grupos NCO se hicieron reaccionar en cada caso con un (met)acrilato de estructura (II).
- Es decir, mediante una realización de reacción correspondiente es en principio posible sintetizar, de manera dirigida productos de adición de poliisocianato individuales. La producción de los productos de adición de poliisocianato tiene lugar opcionalmente en presencia de uno u opcionalmente varios catalizadores, preferentemente a 0°C a 100°C, preferentemente a aproximadamente 20°C a 85°C.
- Como catalizadores para la producción de los productos de adición de poliisocianato son adecuados por ejemplo terc-aminas, tales como trietilamina, trietilendiamina, N-metil-piridina y N-metil-morfolina, sales de metal tales como octoato de estaño, octoato de plomo y estearato de zinc, y compuestos organometálicos, tales como dilaurato de dibutilestaño.
- La producción de los productos de adición de poliisocianato para el uso de acuerdo con la invención tiene lugar opcionalmente en presencia de un inhibidor de la polimerización por radicales. Como inhibidores de la polimerización por radicales son adecuados por ejemplo hidroquinona, hidroquinonamonometil éter, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxilo (4-hidroxi-TEMPO) o fenotiazinas. El inhibidor de la polimerización por radicales se emplea para atrapar radicales libres que se forman posiblemente durante la formación de uretano soportada térmicamente o durante el almacenamiento de los macromonómeros, de modo que está garantizada la estabilidad del (met)acrilato. Una ventaja en el caso del uso de un inhibidor de la polimerización por radicales se basa por lo tanto en que se facilita la realización de la reacción y aparecen menos productos secundarios tales como homooligómeros u homopolímeros.
- Pueden usarse disolventes. Sin embargo, estos no deben influir en la formación de los productos de adición de isocianato. Disolventes adecuados son por ejemplo aquellos que no contienen ningún átomo de hidrógeno activo que pudiera reaccionar con el grupo isocianato.
- Como hidrógeno activo se designa el denominado hidrógeno activo de grupos carboxi, hidroxilo, amino o imino así como tiol, unido a N, O o S. El hidrógeno activo puede determinarse de acuerdo con un procedimiento desarrollado por Tschugaeff y Zerewitinoff mediante reacción con bromuro de metilmagnesio en butil éter u otros éteres (véase: RÖMPP Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag, Alemania, 1998, "Aktiver Wasserstoff, página 81). Preferentemente se emplean como disolvente disolventes alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, cetonas y éteres cíclicos. La elección del disolvente depende también del posterior fin de uso del producto de adición de poliisocianato que va a sintetizarse a continuación a partir de los macromonómeros. Preferentemente se emplean disolventes con un punto de ebullición <150°C, de manera especialmente preferente <100°C, para facilitar la separación por destilación.
- Al final de la reacción se enfría el producto. Disolventes e inhibidores de polimerización pueden eliminarse en caso necesario antes de la posterior copolimerización por radicales mediante medidas de destilación o filtraciones adecuadas.
- El peso molecular promedio en peso de los productos de adición de poliisocianato utilizados para el uso de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente en el intervalo de 500 a 60000 g/mol de manera especialmente preferente de 1000 a 30000 g/mol y de manera muy especialmente preferente de 3000 a 20000 g/mol. El peso molecular promedio en peso de los productos de adición de poliisocianato se determina por medio de cromatografía de permeación en gel con tetrahidrofurano como agente de elución y con el uso de patrones de poliestireno. El material de la columna se compone de copolímeros de estireno-divinilbenceno.
- Una posibilidad para la producción de polisiloxanos lineales, monofuncionales es equilibrar polidialquilsiloxanos cíclicos y de cadena abierta con polisiloxanos difuncionales terminales, tal como por ejemplo polidialquilsiloxanos SiH o NH₂ difuncionales terminales, o los denominados bloques funcionales, tal como se describe en Noll (Chemie und Technologie der Silicone, VCH, Weinheim, 1984) y Yigör, I. y McGrath, J. E. (Polysiloxane Containing Copolymers: A Survey of Recent Development; Advances in Polymer Science; Springer-Verlag: Nueva York, 1988; Vol. 86). Por motivos estadísticos, el producto de reacción se compone de una mezcla de polisiloxanos cíclicos, difuncionales, monofuncionales y no funcionales. El porcentaje de polisiloxanos lineales en la mezcla de reacción puede aumentarse mediante una eliminación destilativa de los ciclos inferiores. Dentro de los polisiloxanos lineales, el porcentaje de polisiloxanos monofuncionales en el producto de reacción del equilibrio deberá ser lo más alto posible. En función de la relación de los eductos en la síntesis de los polímeros de acuerdo con la invención, polisiloxanos difuncionales pueden llevar a reticulación y, en función de la aplicación, polisiloxanos no funcionales

pueden llevar a turbideces e incompatibilidades.

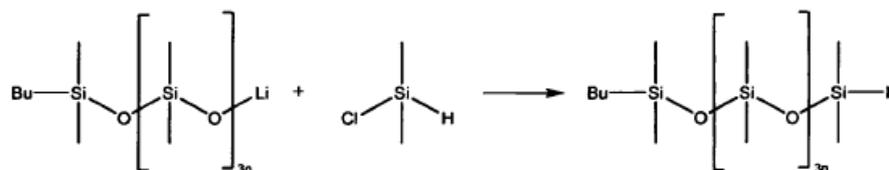
En el contexto de la presente invención se emplean rigurosamente polisiloxanos mono-SiH-funcionales, es decir, aquellos que solo presentan un grupo Si-H. La síntesis de estos polisiloxanos monofuncionales lineales puede tener lugar por ejemplo a través de una polimerización aniónica viva de polisiloxanos cíclicos, por ejemplo hexametilenciclotrisiloxano. Este procedimiento se describe, entre otros, en T. Suzuki en Polymer, 30 (1989) 333. La reacción se representa a modo de ejemplo en el siguiente esquema de reacción:

5



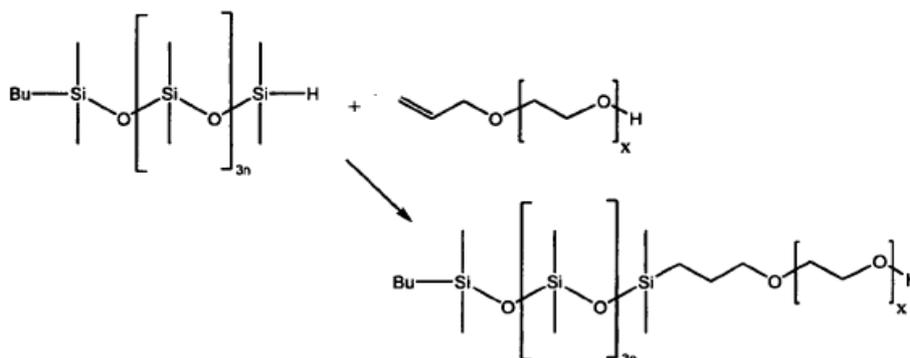
La funcionalización SiHMe₂ del grupo terminal puede tener lugar con clorosilanos funcionales, por ejemplo dimetilclorosilano, de manera análoga al siguiente esquema de reacción de acuerdo con el procedimiento conocidos por el experto medio.

10



Los polisiloxanos mono-SiH-funcionales se hacen reaccionar en una reacción de hidrosilación con un hidroxicompuerto etilénicamente insaturado (terminal), tal como hidroxicompuertos alílicos o vinílicos, para dar polisiloxanos modificados monohidroxifuncionales. La hidrosilación puede llevarse a cabo de una manera conocida por el experto. A continuación se describe a modo de ejemplo para un alilpoliéter hidroxifuncional.

15



La hidrosilación se lleva a cabo normalmente en presencia de un catalizador, tal como por ejemplo un complejo de platino, rodio, rutenio o paladio o compuestos similares o los elementos puros correspondientes o sus derivados inmovilizados sobre sílice, óxido de aluminio o carbón activo o materiales de soporte similares. Preferentemente, la hidrosilación se lleva a cabo en presencia de catalizadores de Pt tal como cis-platino, catalizador de Speyer o Karstedt. Opcionalmente la reacción se tampona para evitar reacciones secundarias con el grupo hidroxilo. Debido a la posible transposición de alilo-propenilo durante la reacción se emplea opcionalmente un exceso del alilpoliéter en comparación con el polisiloxano SiH-funcional.

20

Preferentemente, la cantidad empleada de catalizador asciende a de 10^{-7} a 10^{-1} moles por mol de olefina o por mol de doble enlace carbono-carbono terminal, preferentemente de 1 a 100 ppm con respecto a la cantidad de sustancia del componente con doble enlace carbono-carbono terminal. La hidrosilación se lleva a cabo preferentemente a temperaturas de 0 y 200 °C, preferentemente de 20 a 120 °C.

25

La hidrosililación puede llevarse a cabo en presencia o en ausencia de disolventes. Disolventes adecuados son por ejemplo hidrocarburos alifáticos o aromáticos, oligosiloxanos cíclicos, éteres alifáticos o cíclicos o alcoholes. En particular son adecuados ciclohexano, xileno o tolueno.

5 El desarrollo de la reacción puede seguirse mediante una determinación volumétrica de gas de los grupos SiH restantes o mediante espectroscopía infrarroja (banda de absorción del hidruro de silicio a 2150 cm^{-1}).

10 Los productos de adición de poliisocianato empleados para el uso de acuerdo con la invención pueden emplearse por ejemplo como agente de nivelación en agentes de recubrimiento para mejorar por ejemplo las propiedades ópticas del recubrimiento resultante. Mediante el uso de acuerdo con la invención de los productos de adición de poliisocianato como agente de nivelación puede mejorarse por ejemplo también el brillo y/o la opalescencia de los agentes de recubrimiento o recubrimientos. El uso de los productos de adición de poliisocianato lleva así mismo a una reducción de la formación de cráteres así como a una mejora de las propiedades de deslizamiento del recubrimiento resultante. Además, el uso de acuerdo con la invención de los productos de adición de poliisocianato se emplea para evitar turbideces.

15 Mediante la adición de los productos de adición de poliisocianato a agentes de recubrimiento, pueden conseguirse superficies anti-adhesivas, repelentes de la suciedad, fáciles de limpiar. En los productos de adición de poliisocianato, los porcentajes de silicona hidrófobos llevan a las propiedades de deben alcanzarse, mientras que las unidades (O-R^m), (O-CO-Rⁿ), (O-R^x) y (O-CO-R^y) contribuyen a la compatibilidad en la composición de agente de recubrimiento, predominando, no obstante, el porcentaje de grupos hidrófobos, para conseguir un efecto repelente de la suciedad.

20 Mediante el compuesto de estructura (III) reactivo con isocianatos pueden introducirse grupos hidrófobos adicionales mediante una elección correspondiente del resto R^z. Esto lleva habitualmente también a una disminución drástica de la energía superficial e influye por lo tanto así mismo al efecto repelente de la suciedad de la superficie resultante.

Igualmente puede influirse en la compatibilidad con respecto a la composición de agente de recubrimiento mediante tales restos R^z, en cuyo caso se trata de un resto alifático que contiene grupos éter y/o éster.

25 Los agentes de recubrimiento a los que se añaden los productos de adición de poliisocianato, presentan excelentes propiedades anti-adhesivas y repelentes de la suciedad. Las composiciones de agente de recubrimiento de este tipo son preferentemente composiciones para la producción de recubrimientos anti-grafiti, recubrimientos de separación, recubrimientos de fachadas de autolimpieza, recubrimientos repelentes del hielo, por ejemplo para aeronaves, recubrimientos de neumáticos de vehículos, recubrimientos de máquinas o instrumentos repelentes de la suciedad, recubrimientos marinos (recubrimientos anti-incrustación) y recubrimientos de muebles repelentes de la suciedad y recubrimientos de papel de separación. Debido al efecto anti-adhesivo extraordinariamente adecuado de las composiciones de agente de recubrimiento de la presente invención pueden repelerse en sí sustancias oleosas, tal como por ejemplo aceites minerales, aceites vegetales o preparaciones oleosas, de modo que recipientes recubiertos de manera correspondiente pueden vaciarse por completo de estos líquidos. Por consiguiente, las composiciones de agente de recubrimiento, que se dotaron de manera correspondiente con los productos de adición de poliisocianato, son adecuadas para recubrir superficies del interior de latas o para recubrir superficies interiores de recipientes. Además, debido a la compatibilidad extraordinariamente amplia del uso de acuerdo con la invención de los productos de adición de poliisocianato estos son también adecuados para la producción de agentes de recubrimiento transparentes.

40 Los productos de adición de poliisocianato no perjudican negativamente las otras propiedades, tales como por ejemplo resistencia a la intemperie o resistencia mecánica, de los agentes de recubrimiento o recubrimientos. A este respecto, los productos de adición de poliisocianato empleados para el uso de acuerdo con la invención se añaden a los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención en cantidades relativamente bajas del 0,01 al 5 % en peso, preferentemente del 0,02 al 2 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,03 al 1 % en peso, en cada caso con respecto a la composición total del agente de recubrimiento.

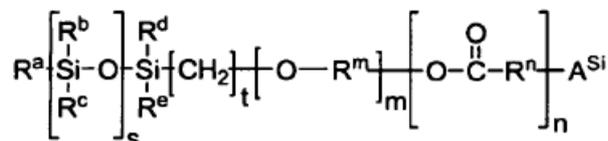
50 Las propiedades físicas de los agentes de recubrimiento originales o recubrimientos, por ejemplo con respecto a la protección contra la corrosión, conservación del brillo y resistencia a la intemperie, no se perjudican por las bajas concentraciones de los productos de adición de poliisocianato. Los agentes de recubrimiento o recubrimientos, que contienen los productos de adición de poliisocianato, muestran las propiedades deseadas por regla general también a lo largo de un periodo de tiempo de varios años y mantienen estas propiedades también a lo largo de varios ciclos de limpieza. Los productos de adición de poliisocianato contienen grupos (met)acrilato y pueden reaccionar con grupos α,β -etilénicamente insaturados correspondientes del aglutinante. Por consiguiente, está garantizada una integración duradera en el recubrimiento resultante y por lo tanto un efecto duradero mediante los productos de adición de poliisocianato.

55 Un objeto adicional de la presente invención es por lo tanto una composición de agente de recubrimiento endurecible

por radiación, que contiene

- (a) al menos un polímero endurecible por radiación como aglutinante y
- (b) al menos un producto de adición de poliisocianato, que puede obtenerse mediante la reacción de

i. al menos un polisiloxano, que tiene la siguiente estructura (I)



5

en la que $t = 2$ a 30 , $m = 0$ a 100 , $n = 0$ a 100 , $s = 1$ a 400 ,

R^a representa un resto alquilo halogenado con 1 a 30 átomos de carbono, un resto alquilo lineal con 1 a 30 átomos de carbono, un resto alquilo ramificado o cíclico con 3 a 30 átomos de carbono o un resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono o un resto alquilarilo o un resto arilalquilo con 7 a 30 átomos de carbono,

- 10 todos los R^b , R^c , R^d y R^e representan independientemente entre sí restos alquilo lineales con 1 a 6 átomos de carbono, restos alquilo ramificados o cíclicos con 3 a 6 átomos de carbono o restos arilo con 6 a 12 átomos de carbono o restos alquilarilo o restos arilalquilo con 7 a 12 átomos de carbono,

R^d y R^e pueden representar además independientemente entre sí $R^a[\text{SiR}^b\text{R}^c\text{O}]_s$, en el que R^a , R^b , R^c y s son tal como se define anteriormente y se seleccionan independientemente del mismo,

- 15 las m unidades $(\text{O}-R^m)$ y las n unidades $(\text{O}-\text{CO}-R^n)$ en la unidad estructural $[\text{O}-R^m]_m-[\text{O}-\text{CO}-R^n]_n$ están dispuestas en cualquier orden,

R^m representa un resto alquileo lineal con 2 a 4 átomos de carbono o un resto alquileo ramificado con 3 o 4 átomos de carbono,

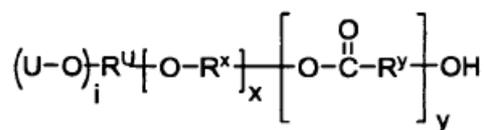
- 20 R^n representa un resto alquileo lineal con 2 a 6 átomos de carbono o un resto alquileo ramificado con 3 a 6 átomos de carbono o un resto alquileo cíclico con 3 a 6 átomos de carbono,

los restos R^m y R^n se seleccionan independientemente para cada una de las m unidades $(\text{O}-R^m)$ y cada una de las n unidades $(\text{O}-\text{CO}-R^n)$,

y en el caso de A^{Si} se trata de un grupo OH, NH_2 o CO_2H ;

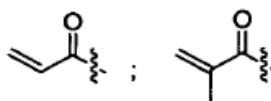
ii. al menos un poliisocianato con al menos tres grupos NCO,

- 25 iii. al menos un (met)acrilato, que tiene la siguiente estructura (II):



en la que $x = 0$ a 100 , $y = 0$ a 100 ,

U representa uno de los siguientes grupos:



- 30 R^u representa un resto orgánico de valencia $(i+1)$ con $i = 1$ a 5 ,

las x unidades $(\text{O}-R^x)$ y las y unidades $(\text{O}-\text{CO}-R^y)$ en la unidad estructural $[\text{O}-R^x]_x-[\text{O}-\text{CO}-R^y]_y$ están dispuestas en

cualquier orden,

R^x representa un resto alquileo lineal con 2 a 4 átomos de carbono o un resto alquileo ramificado con 3 o 4 átomos de carbono,

5 R^y representa un resto alquileo lineal con 2 a 6 átomos de carbono o un resto alquileo ramificado con 3 a 6 átomos de carbono o un resto alquileo cíclico con 3 a 6 átomos de carbono,

los restos R^x y R^y se seleccionan independientemente para cada una de las x unidades ($O-R^x$) y cada una de las y unidades ($O-CO-R^y$), y

iv. opcionalmente uno o varios compuestos reactivos con isocianatos de estructura (III), que es distinto de los componentes empleados en i a iii:

10 $R^z-(A^z)^z$; con $z = 1$ o 2

en el que R^z representa un resto alifático o aromático y en el caso de A^z se trata de un grupo OH, NH_2 o CO_2H , y $m + n + x + y \geq 3$,

en una cantidad del 0,01 al 5 % en peso, refiriéndose los datos de porcentaje en peso a la formulación total de la composición de agente de recubrimiento endurecible por radiación.

15 Siempre que no se indique lo contrario, los datos de porcentaje en peso mencionados a continuación se refieren a la formulación total de la composición de agente de recubrimiento endurecible por radiación.

Los poliisocianatos se producen en su producción, por regla general, como mezcla. Preferentemente, la mezcla obtenida de productos de adición de poliisocianato se emplea directamente en una composición de agente de recubrimiento endurecible por radiación correspondiente.

20 Por endurecimiento por radiación se entiende un proceso en el que transcurre una reacción química en función de la longitud de onda o de la energía electrónica absorbida. Para procesos de este tipo se usan haces de electrones o rayos UV. De manera complementaria se remite en este caso a Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York, 1998, "Strahlenhärtung" páginas 543 y 544.

25 El primer constituyente de la composición de agente de recubrimiento de acuerdo con la invención es un polímero que endurece por radiación como aglutinante. En el caso de los polímeros se trata de mezclas de distintas moléculas grandes, caracterizándose estas moléculas por una sucesión de unidades monoméricas orgánicas iguales o distintas (como forma reaccionada de monómeros orgánicos). Mientras que a un monómero orgánico determinado está asociada una masa molecular discreta, un polímero es siempre una mezcla de moléculas que se diferencian en su masa molecular. Un polímero no puede describirse por lo tanto mediante una masa molecular discreta, sino se le asocian siempre masas moleculares medias, en concreto una masa molecular promedio en número (M_n) y una masa molecular promedio en peso (M_w). Como es sabido, las propiedades descritas deben seguir según la definición siempre la relación M_w mayor que M_n o la polidispersidad (M_w/M_n) es siempre mayor que 1. Es decir, se trata por ejemplo de las resinas de poliadición, policondensación y/o polimerización en sí conocidas.

35 Como polímero endurecible por radiación pueden usarse copolímeros de (met)acrilato (met)acrilofuncionales, acrilatos de poliéter, acrilatos de poliéster, poliésteres insaturados, epoxiacrilatos, acrilatos de uretano, aminoacrilatos, acrilatos de melamina y los metacrilatos correspondientes. Preferentemente se emplean los (met)acrilatos de uretano y resinas de (met)acrilato de poliéster. El polímero endurecible por radiación se emplea preferentemente en cantidades del 30 al 99 % en peso, de manera especialmente preferente del 30 al 90 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 45 al 80 % en peso.

40 El al menos un producto de adición de poliisocianato (b) se emplea en cantidades de preferentemente el 0,01 al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,02 al 2 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 0,03 al 1 % en peso.

La composición de agente de recubrimiento endurecible por radiación puede contener además al menos un diluyente reactivo.

45 De acuerdo con la norma DIN 55945 se denominan diluyente reactivo o disolvente reactivo todos aquellos disolventes que con el endurecimiento mediante reacción química se vuelven en su mayor parte constituyente del recubrimiento. En este punto se remite también a Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York, 1998, "Reaktivverdünner" páginas 491 y 492. En el presente caso se emplearán diluyentes reactivos endurecibles por radiación. Los diluyentes de reactivos endurecibles por radiación contienen en particular grupos acrilato, metacrilato y/o vinilo. Como ejemplos conocidos por el experto de diluyentes reactivos de este tipo

50

se mencionan los siguientes: acrilato de butilo, acrilato de (2-etilhexilo), acrilato de laurilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de (2-fenoxietilo), acrilato de isobornilo, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, tri- o tetraacrilato de pentaeritritol, triacrilato de trimetilolpropano-O,O',O"-trietanol, triacrilato de trimetilolpropano, metacrilato de etilglicol, metacrilato de furfurilo, metacrilato de (2-hidroxietil), metacrilato de (2-hidroxipropilo), metacrilato de laurilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de alilo, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de dietilenglicol, metacrilato de glicidilo, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de trietilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano, acrilato de etildiglicol, acrilato de (4-*terc*-butilciclohexilo), *N*-vinilcaprolactama, *N*-vinilpirrolidona, propionato de vinilo, dimetacrilato de bisfenol A, diacrilato de dianol, dimetacrilato de 1,12-dodecanodiol, *N,N'*-divinil-*N,N'*-etilenurea, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de octadecilo, n-dimetacrilato de polietilenglicol, acrilato de dihidrodiciclopentadienilo, etilvinil éter, n-propilvinil éter, isopropilvinil éter, *n*-butilvinil éter, isobutilvinil éter, octadecilvinil éter, ciclohexilvinil éter, 1,4-butanodiol-divinil éter, 1,4-butanodiol-monovinil éter, 1,4-ciclohexandimetanol-divinil éter, 1,4-ciclohexandimetanol-monovinil éter, dietilenglicol-divinil éter, trietilenglicol-divinil éter.

Pueden emplearse también diluyentes reactivos que portan además de un doble enlace reactivo uno o varios grupos reactivos. Como ejemplos conocidos por el experto de diluyentes reactivos de este tipo se mencionan los siguientes: alilglicidil éter, ftalato de dialilo, poliolmonohidroxitriacrilato, acrilato de (2-hidroxietilo), acrilato de (2-hidroxipropilo), acrilato-fosfato de (2-hidroxietilo), metacrilato-fosfato de (2-hidroxietilo), dimetacrilato de diuretano, metacrilato de [2-(*terc*-butilamino)etilol], *N*-(isobutoximetil)acrilamida.

El al menos un diluyente reactivo endurecible por radiación se emplea en cantidades del 0 al 65 % en peso, preferentemente del 20 al 62 % en peso, de manera especialmente preferente del 35 al 60 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 40 al 55 % en peso.

La composición de agente de recubrimiento endurecible por radiación contiene opcionalmente un disolvente orgánico o inorgánico que no endurece por radiación. Como disolvente inorgánico puede emplearse por ejemplo agua. Preferentemente se usan disolventes orgánicos. Como disolventes orgánicos se emplean los disolventes orgánicos típicos, conocidos por el experto, por ejemplo disolventes alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, alcoholes, éteres, ésteres y/o cetonas típicos tales como por ejemplo etanol, isopropanol, butanol, butilglicol, butildiglicol, acetato de butilo, metilisobutilcetona, metiletilcetona, xileno, tolueno, Shellsol A, productos Solvesso.

La composición de agente de recubrimiento endurecible por radiación puede ser así mismo a base de disolvente. A base de disolvente quiere decir en el contexto de la presente invención una composición de agente de recubrimiento que no contiene más del 10 % en peso, preferentemente no más del 5 % en peso, en particular preferentemente no más del 2 % en peso de agua, con respecto a la cantidad total de disolventes.

La composición de agente de recubrimiento endurecible por radiación puede contener además uno o varios fotoiniciadores.

Como fotoiniciadores se designan aditivos en sistemas endurecibles por radiación que, a consecuencia de la absorción de radiación ultravioleta o visible, forman productos intermedios reactivos, que pueden desencadenar una reacción de polimerización. En este punto se remite también a Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York, 1998, "Photoinitiatoren" páginas 444 a 446.

Como ejemplos de fotoiniciadores conocidos por el experto se mencionan los siguientes: 2,2-dimetoxi-1,2-difenil-etanona, (1-hidroxiciclohexil)fenilmetanona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona, 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-metil-1-propanona, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolino-1-propanona, α,α -dietoxiacetofenona, óxido de difenil-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-(2,4,4-trimetilpentil)fosfina, 1-fenil-1,2-propandion-2-[O-(etoxicarbonil)-oxima], bis(η^5 -ciclopentadienil)bis[2,6-difluoro-3-(1*H*-1-pirrol-1-il)-fenil]titanio, 2-isopropiltioxantona, 1,2-difenil-2-(*p*-tolilsulfonilo)etanona.

Si están contenidos uno o varios fotoiniciadores, entonces se emplean en una cantidad total del 0,5 al 5 % en peso, preferentemente del 1 al 4,5 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 2 al 4 % en peso.

La composición de agente de recubrimiento de acuerdo con la invención puede contener además al menos un absorbedor UV. Por el término absorbedor UV se entiende una clase de agentes fotoprotectores, que se añaden a lacas o plásticos para la protección contra la influencia perjudicial de luz UV en el intervalo de 290 a 400 nm. Las clases de absorbedor UV más importantes son 2-(2-hidroxifenil)2H-benzotriazoles, (2-hidroxifenil)-s-triazinas, hidrobencofenonas y oxalanilidas. En este punto se remite además a Römpp-Lexikon Lacke und Druckfarben Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York, 1998, "UV-Absorber" páginas 593 y 594.

Además, la composición de agente de recubrimiento endurecible por radiación que va a emplearse en el contexto del presente uso puede contener también pigmentos o materiales de relleno. La selección de tales pigmentos o

materiales de relleno puede seleccionarse por el experto según los requisitos del caso individual. De manera complementaria se remite por ejemplo a Römpp-Lexikon "lacke und Druckfarben", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York, 1998, páginas 250 a 252 así como 451 a 453.

5 La composición de agente de recubrimiento endurecible por radiación puede contener además agentes de desaireación, antiespumantes, emulsionantes, agentes reticulantes y de dispersión, agentes adherentes, agentes auxiliares filmógenos, aditivos de control de la reología (espesantes), agentes protectores contra la llama, desecantes, agentes secantes, agentes antipelado, inhibidores de la corrosión, ceras, agentes de mateado y otros aditivos conocidos por el experto. Los aditivos de este tipo pueden seleccionarse por el experto según los requisitos del caso individual basándose en su pericia y se emplean en las cantidades efectivas, habituales y conocidas.

10 A continuación se explicará en detalle la invención por medio de ejemplos concretos. Para ello se describirán en primer lugar los procedimientos de medición usados.

Procedimientos de medición:

Peso molecular promedio en peso (M_w)

15 La determinación del M_w tuvo lugar por medio de cromatografía de permeación en gel con tetrahidrofurano como agente de elución y con el uso de patrones de poliestireno. El material de la columna se compone de copolímeros de estireno-divinilbenceno.

Determinación del contenido en NCO

20 El contenido en NCO se determina cuantitativamente mediante reacción de los grupos NCO (isocianatos) con un exceso de dibutilamina para dar derivados de urea y posterior retrovaloración de la amina en exceso con HCl. El contenido en NCO indica el contenido en isocianato en % en peso.

Determinación del índice de hidroxilo

25 Se hacen reaccionar grupos hidroxilo alcohólicos mediante acetilación con un exceso de anhídrido de ácido acético. A continuación se escinde el anhídrido de ácido acético en exceso mediante adición de agua al ácido acético y se retrovalora todo el ácido acético con KOH etanólico. El índice de OH indica la cantidad de KOH en mg, que es equivalente a la cantidad de ácido acético unida con la acetilación de 1 g de sustancia.

Determinación de cuerpos sólidos

Se pesan aproximadamente 2 g de muestra en una cubeta de aluminio secada previamente y se secó durante 10 minutos a 150°C en la estufa de secado, se enfría en el desecador, y entonces se volvió a pesar. El residuo corresponde al porcentaje de cuerpo sólido.

30 **Ejemplos de síntesis**

Ejemplo 1: Polidimetilsiloxano modificado con poliéter monohidroxifuncional

35 En un matraz de cuatro bocas provisto de agitador, termómetro, embudo de decantación, refrigerador de reflujo y tubo de introducción de nitrógeno se disponen previamente monoalilpolietilenglicol (147 g, $M_n \approx 480$ g/mol) y catalizador Karstedt (4 g, solución al 0,2 % en xileno) y se calienta hasta 60 °C. La dosificación de un polidimetilsiloxano mono-SiH-funcional (500 g, $M_n = 2000$ g/mol) tiene lugar de manera que la temperatura no supera 70 °C. La reacción del polisiloxano mono-SiH-funcional se sigue por medio de determinación volumétrica de gas. El índice de hidroxilo medido del producto asciende a 28,1 mg de KOH/g.

Ejemplo 2: Polidimetilsiloxano modificado con poliéter monohidroxifuncional

40 En un matraz de cuatro bocas provisto de agitador, termómetro, embudo de decantación, refrigerador de reflujo y tubo de introducción de nitrógeno se disponen previamente monoalilpolietilenglicol-co-propilenglicol (149 g, $M_n \approx 830$ g/mol) y catalizador Karstedt (2 g, solución al 0,2 % en xileno) y se calienta hasta 60 °C. La dosificación de un polidimetilsiloxano mono-SiH-funcional (300 g, $M_n = 2000$ g/mol) tiene lugar de manera que la temperatura no supera 70 °C. La reacción del polisiloxano mono-SiH-funcional se sigue por medio de determinación volumétrica de gas. El índice de hidroxilo medido del producto asciende a 24 mg de KOH/g.

45 **Ejemplo 3: Polidimetilsiloxano monohidroxifuncional**

En un matraz de cuatro bocas provisto de agitador, termómetro, embudo de decantación, refrigerador de reflujo y tubo de introducción de nitrógeno se disponen previamente polisiloxano mono-SiH-funcional (300 g, $M_n \approx 2000$ g/mol) y catalizador Karstedt (0,75 g, solución al 0,2 % en xileno) y se calienta hasta 60 °C. La dosificación de monoalilglicol (19,9 g) tiene lugar de manera que la temperatura no supera 70 °C. La reacción del polisiloxano mono-SiH-funcional se sigue por medio de determinación volumétrica de gas. Tras la reacción completa se separa por destilación el alilglicol en exceso. El índice de hidroxilo medido del producto asciende a 25,2 mg de KOH/g.

Ejemplo 4: Polidimetilsiloxano dihidroxifuncional

En un matraz de cuatro bocas provisto de agitador, termómetro, embudo de decantación, refrigerador de reflujo y tubo de introducción de nitrógeno se disponen previamente polisiloxano di-SiH-funcional (522 g, $M_n \approx 2000$ g/mol) y catalizador Karstedt (1,31 g, solución al 0,2 % en xileno) y se calienta hasta 60 °C. La dosificación de monoalilglicol (73,0 g) tiene lugar de manera que la temperatura no supera 70 °C. La reacción del polisiloxano di-SiH-funcional se sigue por medio de determinación volumétrica de gas. Tras la reacción completa se separa por destilación el alilglicol en exceso. El índice de hidroxilo medido del producto asciende a 53,3 mg de KOH/g.

Ejemplo 5: Polidimetilsiloxano dihidroxifuncional

En un matraz de cuatro bocas provisto de agitador, termómetro, embudo de decantación, refrigerador de reflujo y tubo de introducción de nitrógeno se disponen previamente polisiloxano di-SiH-funcional (300 g, $M_n \approx 4000$ g/mol) y catalizador Karstedt (0,75 g, solución al 0,2 % en xileno) y se calienta hasta 60 °C. La dosificación de monoalilglicol (17,4 g) tiene lugar de manera que la temperatura no supera 70 °C. La reacción del polisiloxano di-SiH-funcional se sigue por medio de determinación volumétrica de gas. Tras la reacción completa se separa por destilación el alilglicol en exceso. El índice de hidroxilo medido del producto asciende a 25,4 mg de KOH/g.

Instrucciones de síntesis general de los productos de adición de poliisocianato que van a utilizarse para el uso de acuerdo con la invención y del ejemplo comparativo.

En un matraz de cuatro bocas equipado con embudo de decantación, agitador, termómetro y refrigerador se disponen acetato de etilo (aproximadamente el 65 % con respecto a la preparación total), Desmodur N3300 y un acrilato correspondiente (véase la Tabla 1) y se calienta hasta 60°C. A continuación se añade DBTL al 0,02 % (dilaurato de di-n-butilestano). Después de 5 horas se añade la silicona. El disolvente se separa por destilación y los aditivos se disuelven al 40 % en TPGDA (diacrilato de tripropilenglicol). De manera correspondiente a las instrucciones generales se produjo una serie de productos de adición de poliisocianato:

Tabla 1: Producción de los productos de adición de poliisocianato

Ejemplo	Polisiloxano	Desmodur N3300	Acrilato	M_w
Ejemplo 6	Ejemplo 1 103,6 g	60 g	Tone M100 86,9 g	6900
Ejemplo 7	Ejemplo 2 101,1 g	50 g	Tone M100 72,4 g	8000
Ejemplo 8	Ejemplo 2 120, 8 g	60 g	Blemmer AE200 85,1	7300
Ejemplo 9	Ejemplo 3 81 g	40 g	Placel FA5 118,8 g	7800
Ejemplo 10	Ejemplo 3 101,5 g	50 g	Blemmer AE400 94,8 g	17500
Ejemplo 11	Ejemplo 2 112,0 g	60 g	Tone M100 / Sartomer SR444D 72,0 g / 22,1 g	7400
Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 4 43,1 g	50 g	Tone M100 72,4 g	12900
Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 5 81,8 g	40 g	Placel FA5 117,2 g	11100
Ejemplo comparativo 3	Ejemplo 4 69,0 g	40 g	Placel FA5 95,1 g	18700
Ejemplo comparativo 4	Ejemplo 4 81,9 g	50 g	Blemmer AE400 77,7 g	-

Ejemplo	Polisiloxano	Desmodur N3300	Acrilato	M _w
Ejemplo comparativo 5	Ejemplo 5 101,3 g	50 g	Blemmer AE400 93,6 g	-
Tone M100: CH ₂ =CH-C(O)-O-C ₂ H ₄ O-[C(O)-C ₅ H ₁₀ O] ₂ -H Blemmer AE200: CH ₂ =CH-C(O)-O-[C ₂ H ₄ O] _{4,5} -H Placel FA5: CH ₂ =CH-C(O)-O-C ₂ H ₄ O-[C(O)-C ₅ H ₁₀ O] ₅ -H Blemmer AE400: CH ₂ =CH-C(O)-O-[C ₂ H ₄ O] ₁₀ -H Sartomer SR444D: HOCH ₂ -C-[CH ₂ -OC(O)-CH=CH ₂] ₃				

Los ejemplos comparativos 4 y 5 están reticulados durante la síntesis. La determinación del peso molecular promedio en peso (M_w) no fue por lo tanto posible. Además los productos de reacción resultantes no pueden usarse como aditivo.

5 Ejemplos de aplicación

Con el uso de los productos de adición de poliisocianato de los Ejemplos 6 a 11 así como los Ejemplos comparativos 1 a 3 se produjeron composiciones de recubrimiento (véase la Tabla 2). Con ayuda de estas composiciones de recubrimiento se produjeron recubrimientos sobre placas de vidrio. Se examinaron diferentes propiedades de los recubrimientos. Las propiedades examinadas así como los procedimientos de análisis correspondientes se describen a continuación:

Tabla 2: Sistema de recubrimiento, que endurece por radiación, a base de diluyente reactivo

Constituyente	Cantidad (en % en peso, con respecto a formulación total)
Laromer PE 56 F	50,2
Laromer DPGDA	45,8
Irgacure 500	4
Laromer PE 56 F: resina de poliesteracrilato insaturada DPGDA (diacrilato de dipropilenglicol, éster de ácido acrílico como diluyente reactivo (BASF)) Irgacure 500: mezcla de dos fotoiniciadores (BASF)	

Los aditivos, el 0,1 % o el 0,3 % de producto de adición de poliisocianato con respecto a la formulación total, se incorporan posteriormente por medio de un disolventor (tres minutos a 2000 rpm). Un día después de la incorporación se absorbe la laca aditivada con una rasqueta de caja 25 µm sobre una placa de vidrio. Después de la absorción se endurecen las muestras a 5 m/min con una lámpara de Hg (120 W/cm) en una instalación de UV.

La formación de cráteres, la nivelación y la generación de una turbidez en la laca se valoran visualmente. (1 = buena, 5 = mala).

Para la determinación del valor de COF (reducción de la resistencia de deslizamiento) se miden las chapas aplicadas con el aparato Altek-9505 AE de ALTEK Company. A este respecto se coloca 1 kg de peso con la velocidad de 127 mm/min sobre la chapa. El valor obtenido se multiplica por el factor 0,01 para calcular el valor de COF.

Prueba de Edding:

Se pinta con un rotulador permanente del tipo "Edding 400" la superficie de laca y se evalúa visualmente si puede escribirse en la superficie. Se evalúa si la tinta se extiende sobre la superficie o se concentra. Después de secarse la tinta se intenta limpiar con un paño seco.

Valoración: 1 - 5

1 = la tinta se concentra, puede retirarse sin dejar restos con un pañuelo de papel
 5 = la tinta se extiende muy bien sobre el sustrato, prácticamente no puede retirarse

30 Prueba de recorrido de aceite mineral:

Se coloca una gota de aceite mineral habitual en el comercio sobre la superficie de laca. A continuación se bascula la superficie de laca recubierta, hasta que la gota ha recorrido aproximadamente 10 cm. Después del transcurso de 5 minutos se valora visualmente el rastro de aceite o una nueva formación de gotas.

Valoración: 1 - 5:

- 5 1 = el rastro de aceite retrocede inmediatamente en gotas individuales
5 = el rastro de aceite no retrocede, no que se extiende más eventualmente

Tabla 3: Resultados con una dosificación del 0,3 % de aditivo:

Descripción	Cráter	Nivelación	Turbidez	COF	Prueba de Edding	Prueba de recorrido de aceite
Muestra cero	1-2	1	1	0,68	5	5
Ejemplo 6	1	1	1	0,09	2	2
Ejemplo 7	1-2	1	1	0,09	2	1
Ejemplo 8	1	1-2	1	0,10	2	2
Ejemplo 9	1	1	1	0,08	2	2
Ejemplo 10	1-2	1	1	0,08	2	2
Ejemplo 11	1	1	1	0,10	2	2
Ejemplo comparativo 1	1-2	1-2	1	0,14	2	2
Ejemplo comparativo 2	1-2	1	1	0,12	2	2
Ejemplo comparativo 3	1	1-2	1	0,12	2	3
Tegorad 2010	3	3-4	1	0,15	2	1

- 10 Tegorad 2010 es un acrilato de siloxano habitual en el comercio de Tego Chemie Service GmbH, que no contiene ningún grupo uretano.

En el caso de la muestra cero se trata de un sistema de recubrimiento endurecible por radiación según la Tabla 2, no empleándose ningún aditivo.

- 15 Los resultados de la Tabla 3 muestran que mediante el uso de acuerdo con la invención de los productos de adición de poliisocianato de los Ejemplos 6 a 11 como aditivos, se consigue una mejora de las propiedades de deslizamiento. Al mismo tiempo, las excelentes propiedades tales como baja formación de cráteres, excelente nivelación, baja turbidez y la resistencia frente a suciedades se mantienen o incluso se mejoran.

Tabla 4: Resultados con una dosificación del 0,1 % de aditivo:

Descripción	Cráter	Nivelación	Turbidez	COF
Muestra cero	1-2	1	1	0,68
Ejemplo 6	1	1	1	0,17
Ejemplo 7	2-3	2	1	0,25
Ejemplo 8	2	1	1	0,22
Ejemplo 9	1-2	1-2	1	0,18
Ejemplo 10	1-2	1-2	1	0,20
Ejemplo 11	1	1	1	0,18
Ejemplo comparativo 1	2-3	2	1	0,38

ES 2 587 102 T3

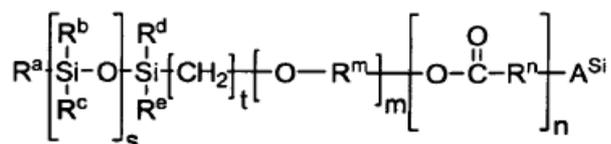
Descripción	Cráter	Nivelación	Turbidez	COF
Ejemplo comparativo 2	1	1-2	1	0,30
Ejemplo comparativo 3	1-2	1	1	0,31

Los resultados de la Tabla 4 muestran que mediante el uso de acuerdo con la invención de los productos de adición de poliisocianato de los Ejemplos 6 a 11 como aditivos se consigue ya con una baja dosificación de aditivos, una mejora especialmente fuerte de las propiedades de deslizamiento.

REIVINDICACIONES

1. Uso del 0,01 al 5 % en peso de los productos de adición de poliisocianato, que pueden obtenerse mediante reacción de

i. al menos un polisiloxano, que tiene la siguiente estructura (I)



5

en la que $t = 2$ a 30 , $m = 0$ a 100 , $n = 0$ a 100 , $s = 1$ a 400 ,

R^a representa un resto alquilo halogenado con 1 a 30 átomos de carbono, un resto alquilo ramificado o cíclico con 3 a 30 átomos de carbono o un resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono o un resto alquilarilo o un resto arilalquilo con 7 a 30 átomos de carbono,

10 todos los R^b , R^c , R^d y R^e representan independientemente entre sí restos alquilo lineales con 1 a 6 átomos de carbono, restos alquilo ramificados o cíclicos con 3 a 6 átomos de carbono o restos arilo con 6 a 12 átomos de carbono, restos alquilarilo o restos arilalquilo con 7 a 12 átomos de carbono,

15 R^d y R^e pueden representar además independientemente entre sí $\text{R}^a[\text{SiR}^b\text{R}^c\text{O}]_s$, en el que R^a , R^b , R^c y s son tal como se define anteriormente y se seleccionan independientemente del mismo,

las m unidades $(\text{O}-\text{R}^m)$ y las n unidades $(\text{O}-\text{CO}-\text{R}^n)$ en la unidad estructural $[\text{O}-\text{R}^m]_m-[\text{O}-\text{CO}-\text{R}^n]_n$ están dispuestas en cualquier orden,

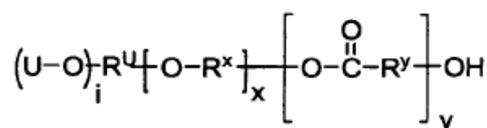
R^m representa un resto alquileo lineal con 2 a 4 átomos de carbono o un resto alquileo ramificado con 3 o 4 átomos de carbono,

20 R^n representa un resto alquileo lineal con 2 a 6 átomos de carbono o un resto alquileo ramificado con 3 a 6 átomos de carbono, los restos R^m y R^n se seleccionan independientemente para cada una de las m unidades $(\text{O}-\text{R}^m)$ y cada una de las n unidades $(\text{O}-\text{CO}-\text{R}^n)$,

y en el caso de A^{Si} se trata de un grupo OH , NH_2 o CO_2H ;

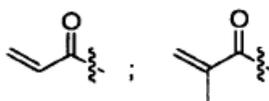
25 ii. al menos un poliisocianato con al menos tres grupos NCO ,

iii. al menos un (met)acrilato, que tiene la siguiente estructura (II):



en la que $x = 0$ a 100 , $y = 0$ a 100 ,

U representa uno de los siguientes grupos:



30 R^u representa un resto orgánico de valencia $(i+1)$ con $i = 1$ a 5 , las x unidades $(\text{O}-\text{R}^x)$ y las y unidades $(\text{O}-\text{CO}-\text{R}^y)$ en la unidad estructural $[\text{O}-\text{R}^x]_x-[\text{O}-\text{CO}-\text{R}^y]_y$ están dispuestas en cualquier orden,

35 R^x representa un resto alquileo lineal con 2 a 4 átomos de carbono o un resto alquileo ramificado con 3 o 4 átomos de carbono,

R^y representa un resto alquileo lineal con 2 a 6 átomos de carbono o un resto alquileo ramificado con 3 a 6 átomos de carbono o un resto alquileo cíclico con 3 a 6 átomos de carbono,

los restos R^x y R^y se seleccionan independientemente para cada una de las x unidades $(\text{O}-\text{R}^x)$ y cada una de las y unidades $(\text{O}-\text{CO}-\text{R}^y)$, y

40 iv. opcionalmente uno o varios compuestos reactivos con isocianatos de estructura (III), que es distinto de los componentes empleados en i a iii:

$R^z-(A^z)_z$; con $z = 1$ o 2

en el que R^z representa un resto alifático o aromático y en el caso de A^z se trata de un grupo OH, NH_2 o CO_2H ,
y $m + n + x + y \geq 3$,

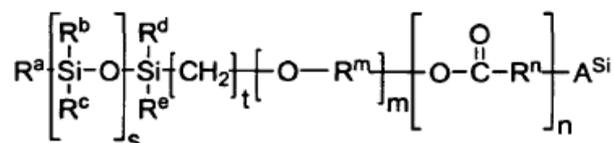
5 como aditivo en composiciones de agente de recubrimiento endurecibles por radiación, refiriéndose los datos de porcentaje en peso a la formulación total de la composición de agente de recubrimiento endurecible por radiación.

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los productos de adición de poliisocianato se emplean como aditivo para la reducción de la formación de cráteres, para la mejora de las propiedades de deslizamiento, para evitar turbideces y para conseguir superficies anti-adhesivas, repelentes de suciedad, fáciles de limpiar y como agente de nivelación.

10 3. Composición de agente de recubrimiento endurecible por radiación que contiene

(a) al menos un polímero endurecible por radiación como aglutinante y
(b) al menos un producto de adición de poliisocianato, que puede obtenerse mediante reacción de

i. al menos un polisiloxano, que tiene la siguiente estructura (I)



15 en la que $t = 2$ a 30 , $m = 0$ a 100 , $n = 0$ a 100 , $s = 1$ a 400 ,

R^a representa un resto alquilo halogenado con 1 a 30 átomos de carbono, un resto alquilo lineal con 1 a 30 átomos de carbono, un resto alquilo ramificado o cíclico con 3 a 30 átomos de carbono o un resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono o un resto alquilarilo o un resto arilalquilo con 7 a 30 átomos de carbono,

20 todos los R^b , R^c , R^d y R^e representan independientemente entre sí restos alquilo lineales con 1 a 6 átomos de carbono, restos alquilo ramificados o cíclicos con 3 a 6 átomos de carbono o restos arilo con 6 a 12 átomos de carbono o restos alquilarilo o restos arilalquilo con 7 a 12 átomos de carbono,

R^d y R^e pueden representar además independientemente entre sí $R^a[SiR^bR^cO]_s$, en el que R^a , R^b , R^c y s son tal como se define anteriormente y se seleccionan independientemente del mismo,

25 las m unidades $(O-R^m)$ y las n unidades $(O-CO-R^n)$ en la unidad estructural $[O-R^m]_m-[O-CO-R^n]_n$ están dispuestas en cualquier orden,

R^m representa un resto alquileo lineal con 2 a 4 átomos de carbono o un resto alquileo ramificado con 3 o 4 átomos de carbono,

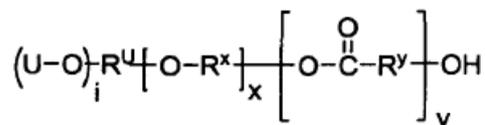
R^n representa un resto alquileo lineal con 2 a 6 átomos de carbono o un resto alquileo ramificado con 3 a 6 átomos de carbono o un resto alquileo cíclico con 3 a 6 átomos de carbono,

30 los restos R^m y R^n se seleccionan independientemente para cada una de las m unidades $(O-R^m)$ y cada una de las n unidades $(O-CO-R^n)$,

y en el caso de A^{Si} se trata de un grupo OH, NH_2 o CO_2H ;

ii. al menos un poliisocianato con al menos tres grupos NCO,

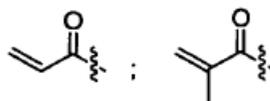
iii. al menos un (met)acrilato, que tiene la siguiente estructura (II):



35

en la que $x = 0$ a 100 , $y = 0$ a 100 ,

U representa uno de los siguientes grupos:



R^U representa un resto orgánico de valencia $(i+1)$ con $i = 1$ a 5 ,

- las x unidades (O-R^x) y las y unidades (O-CO-R^y) en la unidad estructural [O-R^x]_x[O-CO-R^y]_y están dispuestas en cualquier orden,
R^x representa un resto alquileo lineal con 2 a 4 átomos de carbono o un resto alquileo ramificado con 3 o 4 átomos de carbono,
- 5 R^y representa un resto alquileo lineal con 2 a 6 átomos de carbono o un resto alquileo ramificado con 3 a 6 átomos de carbono o un resto alquileo cíclico con 3 a 6 átomos de carbono,
los restos R^x y R^y se seleccionan independientemente para cada una de las x unidades (O-R^x) y cada una de las y unidades (O-CO-R^y), y
- 10 iv. opcionalmente uno o varios compuestos reactivos con isocianatos de estructura (III), que es distinto de los componentes empleados en i a iii:
- R^z-(A^z)^z; con z = 1 o 2
- en el que R^z representa un resto alifático o aromático y en el caso de A^z se trata de un grupo OH, NH₂ o CO₂H, y m + n + x + y es ≥ 3,
- 15 en una cantidad del 0,01 al 5 % en peso, refiriéndose los datos de porcentaje en peso a la formulación total de la composición de agente de recubrimiento endurecible por radiación.
4. Composición de agente de recubrimiento endurecible por radiación de acuerdo con la reivindicación 3 caracterizada porque el polímero endurecible por radiación (a) está contenido en del 30 al 99 % en peso, al menos un producto de adición de poliisocianato (b) está contenido en del 0,01 al 5 % en peso y como componentes adicionales
- 20 (c) está contenido del 0 al 65 % en peso de al menos un diluyente reactivo y (d) está contenido del 0,5 al 5 % en peso de al menos un fotoiniciador,
- refiriéndose los datos de porcentaje en peso en cada caso a la formulación total de la composición de agente de recubrimiento endurecible por radiación.
- 25 5. Composición de agente de recubrimiento endurecible por radiación de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 3 y 4, caracterizada porque como polímero endurecible por radiación (a) se emplean (met)acrilatos de uretano y resinas de (met)acrilato de poliéster.