

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 630 400**

51 Int. Cl.:

C08G 18/67 (2006.01)

C08G 18/68 (2006.01)

C08G 18/22 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.05.2014 PCT/EP2014/060059**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.12.2014 WO14191228**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2014 E 14724740 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2017 EP 3004200**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de uretano(met)acrilatos**

30 Prioridad:

27.05.2013 EP 13169357

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

21.08.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**SCHWALM, REINHOLD;
NEUMANN, SUSANNE y
KIMPEL, DELPHINE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 630 400 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de uretano(met)acrilatos

La presente invención describe un novedoso procedimiento para la fabricación de uretano(met)acrilatos.

5 Por ejemplo a partir del documento US 4,188,472 se conocen uretanoacrilatos a base de resinas modificadas con caprolactona. En el documento DE 2939584 (=US4188472) se transforma 2-hidroxietilacrilato con epsilon-caprolactona, con apertura de anillo en presencia de diferentes catalizadores a base de titanio o estaño o ácidos orgánicos (ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfónico) y a continuación el producto formado es transformado con diisocianato hasta uretano.

10 A partir del documento US 7022778 se conoce la reacción de 2-hidroxietilacrilato con épsilon-caprolactona en presencia de octoato de zinc. El producto de reacción es usado como diluyente de reactivos en masas para recubrimiento de poliuretano de dos componentes.

Es una desventaja en esta conducción de reacción, que los catalizadores manifestados conducen a una distribución irregular del producto de adición.

15 Los catalizadores orgánicos de estaño utilizados conducen a una determinada distribución de peso molecular, por la reacción de hidroxialquilacrilatos con caprolactona. En esta reacción permanece por un lado hidroxialquilacrilato que no reaccionó y por otro lado surgen productos de reacción de hidroxialquilacrilatos con hasta 10 unidades de caprolactona. Puesto que los productos con 3 y más unidades de caprolactona tienden sin embargo a cristalizar, su concentración no debería ser muy alta. Además, los productos de reacción de los hidroxialquilacrilatos que no reaccionaron con diisocianatos producen uretanoacrilatos que son sólo poco flexibles.

20 Para satisfacer este requerimiento, la viscosidad de la primera etapa, es decir la reacción de hidroxietilacrilato con 2 mol de caprolactona debería estar en un intervalo de viscosidad de 60 - 90 mPas (medido con un viscosímetro Epprecht de cono/placas (cono B) a 23 °C.

25 A partir del documento US 2011/039971 A1 se conoce la producción de un producto de adición comercialmente disponible de épsilon-caprolactona sobre 2-hidroxietilacrilato con otros componentes de poliisocianato trifuncionales para dar uretano.

Como catalizadores para la formación de uretano se mencionan al respecto en forma general dibutil estaño laurato, carboxilato de bismuto o quelato de zirconio. Permanece abierto cuál catalizador se usa explícitamente en los ejemplos.

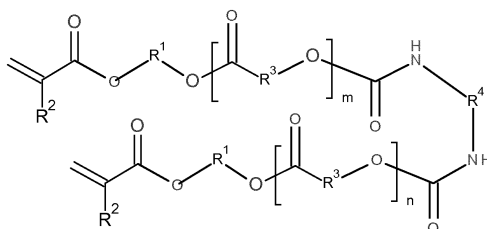
30 A partir del documento US 6534128 se conoce la reacción de un producto de adición comercialmente disponible de épsilon-caprolactona sobre 2-hidroxietilacrilato con otros componentes de diisocianatos para dar uretano.

Como catalizadores para la formación de uretano se mencionan al respecto en forma general dibutil estaño dilaurato, otros compuestos orgánicos de estaño, compuestos orgánicos de bismuto y compuestos orgánicos de zirconio. En los ejemplos se usa como catalizador exclusivamente dibutil estaño dilaurato.

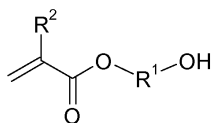
35 Es una desventaja de estas conducciones de reacción que de la producción del producto de adición, en el producto comercialmente disponible aún están presentes trazas de catalizador y entonces para la formación del uretano, se añade adicionalmente más catalizador para la reacción.

40 Fue objetivo de la presente invención desarrollar una conducción de reacción para la fabricación de tal uretano(met)acrilato, en la cual se obtiene el producto de adición a partir de lactona e hidroxialquil(met)acrilato de manera más uniforme que en el estado de la técnica, para obtener una mayor flexibilidad por ejemplo para aplicaciones sobre sustratos flexibles. Al respecto, debería usarse un catalizador, que pueda ser usado también en etapas siguientes para la fabricación del uretano.

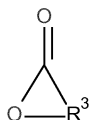
El objetivo es logrado mediante un procedimiento para la fabricación de uretano(met)acrilatos de la fórmula



en la cual en una primera etapa un hidroxialquil(met)acrilato (A) de la fórmula



reacciona con una lactona (B) de la fórmula



5 en presencia de por lo menos un compuesto (C) de zinc y/o bismuto,

y en otra etapa el producto así obtenido que contiene zinc o bien bismuto de la primera etapa, reacciona con por lo menos un diisocianato (D) cicloalifático o alifático asimétrico.

En las fórmulas anteriores

10 R^1 es un radical alquileo divalente que exhibe 2 a 12 átomos de carbono, el cual dado el caso puede estar sustituido con grupos alquilo C_1 a C_4 y/o interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno, que exhibe preferiblemente 2 a 10 átomos de carbono, que exhibe preferido de modo particular 2 a 8 y preferido de modo muy particular 3 a 6 átomos de carbono,

R^2 es en cada caso independientemente uno de otro metilo o hidrógeno, preferiblemente hidrógeno,

15 R^3 es un radical alquileo divalente que exhibe 1 a 12 átomos de carbono, el cual dado el caso puede estar sustituido con grupos alquilo C_1 a C_4 y/o interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno, que exhibe preferiblemente 2 a 10, preferido de modo particular 3 a 8 y preferido de modo muy particular 3 a 4 átomos de carbono, y

n y m son independientemente uno de otro números positivos de 1 a 5, preferiblemente 2 a 5, preferido de modo particular 2 a 4, preferido de modo muy particular 2 a 3 y en particular 2 a 2,5.

20 R^4 es al respecto un radical orgánico divalente, que surge por sustracción de ambos grupos isocianato de un diisocianato cicloalifático o alifático asimétrico. A continuación se indican ejemplos de diisocianatos cicloalifáticos o alifáticos asimétricos.

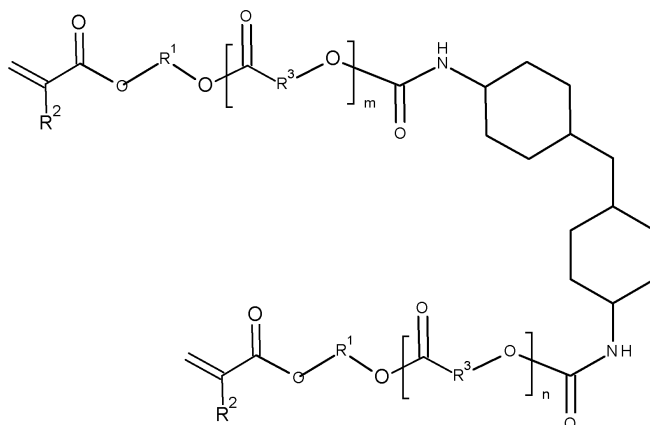
Los valores para n y m pueden tomar en promedio estadístico también valores impares, sin embargo se refieren entonces naturalmente a cada molécula individual de la fórmula.

25 En el marco de este documento, alquilo C_1 - C_4 significa metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o tert-butilo, preferiblemente metilo, etilo y n-butilo y preferido de modo particular metilo.

30 Son ejemplos del radical R^1 1,2-etileno, 1,2- o 1,3-propileno, 1,2-, 1,3- o 1,4-butileno, 1,1-dimetil-1,2-etileno, 1,2-dimetil-1,2-etileno, 1,5-pentileno, 1,6-hexileno, 1,8-octileno, 1,10-decileno o 1,12-dodecileno. Se prefieren 1,2-etileno, 1,2- o 1,3-propileno, 1,4-butileno y 1,6-hexileno, se prefieren de modo particular 1,2-etileno, 1,2-propileno y 1,4-butileno, es preferido de modo muy particular 1,2-etileno.

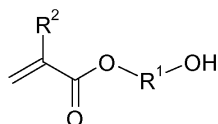
Son ejemplos del radical R^3 metileno, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,2-butileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno, 1,5-pentileno, 1,5-hexileno, 1,6-hexileno, 1,8-octileno, 1,10-decileno, 1,12-dodecileno, 2-oxa-1,4-butileno, 3-oxa-1,5-pentileno o 3-oxa-1,5-hexileno, se prefieren 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,5-pentileno, 1,5-hexileno y 1,12-dodecileno, preferido de modo particular es 1,5-pentileno.

35 Al respecto, son uretano(met)acrilatos preferidos de la presente invención aquellos de la fórmula

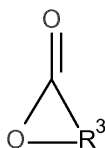


en la que R^1 a R^3 exhiben los significados anteriores.

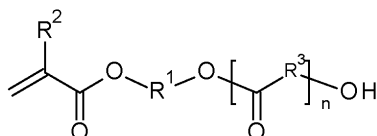
De acuerdo con la presente invención, en la primera etapa reaccionan hidroxialquil(met)acrilatos (A) de la fórmula



- 5 en la cual R^1 y R^2 tienen los significados listados anteriormente, con $(n + m)/2$ equivalentes de lactona (B) de la fórmula



en la cual R^3 tiene los significados listados anteriormente, hasta dar un producto intermedio de la fórmula



- 10 Se prefieren de modo particular como hidroxialquil(met)acrilatos (A), 2-hidroxietil(met)acrilato, 2- o 3-hidroxipropil(met)acrilato, 1,4-butanodiolmono(met)acrilato, neopentilglicolmono-(met)acrilato, 1,5-pentanodiolmono(met)acrilato y 1,6-hexanodiolmono(met)acrilato, se prefieren de modo muy particular 2-hidroxietil(met)acrilato, 2-hidroxipropil(met)acrilato y 1,4-butanodiolmono(met)acrilato, en particular 2-hidroxietil(met)acrilato.

- 15 Al respecto, los acrilatos son preferidos frente a los metacrilatos.

La lactona (B) exhibe la siguiente fórmula



- 20 Son lactonas preferidas beta-propiolactona, gama-butirolactona, gama-etil-gama-butirolactona, gama-valerolactona, delta-valerolactona, épsilon-caprolactona, 7-metiloxepan-2-ona, 1,4-dioxepan-5-ona, oxaciclotridecan-2-ona y 13-butil-oxaciclotridecan-2-ona.

Se prefieren de modo particular gama-butirolactona, delta-valerolactona y épsilon-caprolactona, se prefiere de modo muy particular épsilon-caprolactona.

La reacción tiene lugar en la primera etapa de acuerdo con la invención en presencia de por lo menos un compuesto (C) de zinc y/o bismuto, por ejemplo uno a tres, preferiblemente uno o dos y preferido de modo particular exactamente un compuesto de zinc o bismuto. Los compuestos de zinc son preferidos frente a los compuestos de bismuto.

- 5 Los compuestos preferidos de bismuto son los del estado de oxidación +3, los compuestos preferidos de zinc son los del estado de oxidación +2.

Como compuestos (C) de zinc entran en consideración al respecto, preferido de modo particular los compuestos de zinc del estado de oxidación +2, con los siguientes aniones: F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , I^- , IO_3^- , CN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, $(OC_xH_{2x+1})^-$, $(C_xH_{2x-1}O_2)^-$, $(C_xH_{2x-3}O_2)^-$ así como $(C_{x+1}H_{2x-2}O_4)^{2-}$, en las que x representa los números 1 a 20. Al respecto, se prefieren los carboxilatos, en los cuales el anión obedece las fórmulas $(C_xH_{2x-1}O_2)^-$ así como $(C_{x+1}H_{2x-2}O_4)^{2-}$ con n igual a 1 a 20. De modo particularmente preferido, las sales exhiben como aniones monocarboxilatos de la fórmula general $(C_xH_{2x-1}O_2)^-$, en la que x representa los números 1 a 20, preferiblemente 1 a 10. Al respecto, se mencionan en particular formiato, acetato, propionato, hexanoato, neodecanoato y 2-etilhexanoato.

Entre los catalizadores de zinc se prefieren los carboxilatos de zinc, preferido de modo particular aquellos de carboxilatos que exhiben por lo menos seis átomos de carbono, en particular octoatos, 2-etilhexanoatos, neodecanoatos o pivalatos de zinc; por ejemplo Borchi® Kat 22 de OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania.

Como compuestos (C) de bismuto entran en consideración al respecto preferiblemente compuestos de bismuto del estado de oxidación +3, con los siguientes aniones: F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , I^- , IO_3^- , CN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, $(OC_xH_{2x+1})^-$, $(C_xH_{2x-1}O_2)^-$, $(C_xH_{2x-3}O_2)^-$ así como $(C_{x+1}H_{2x-2}O_4)^{2-}$, en las que x representa los números 1 a 20. Al respecto, se prefieren los carboxilatos, en los cuales el anión obedece las fórmulas $(C_xH_{2x-1}O_2)^-$ así como $(C_{x+1}H_{2x-2}O_4)^{2-}$ con n igual a 1 a 20. De modo particularmente preferido, las sales exhiben como aniones, monocarboxilatos de la fórmula general $(C_xH_{2x-1}O_2)^-$, en la que x representa los números 1 a 20, preferiblemente 1 a 10. Al respecto, se mencionan en particular formiato, acetato, propionato, hexanoato, neodecanoato y 2-etilhexanoato.

Entre los catalizadores de bismuto se prefieren los carboxilatos de bismuto, se prefieren de modo particular aquellos de carboxilatos, que exhiben por lo menos seis átomos de carbono, en particular octoatos, etilhexanoatos, neodecanoatos, o pivalatos de bismuto; por ejemplo K-KAT 348, XC-B221; XC-C227, XC 8203 y XK-601 de King Industries, TIB KAT 716, 716LA, 716XLA, 718, 720, 789 de TIB Chemicals y aquellos de Shepherd Lausanne, así como por ejemplo Borchi® Kat 24; 315; 320 de OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania.

Pueden ser por ejemplo mezclas de diferentes metales, como por ejemplo en Borchi® Kat 0245 de OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania. Sin embargo, se prefieren de modo particular neodecanoato de bismuto, neodecanoato de zinc, 2-etilhexanoato de zinc y 2-etilhexanoato de bismuto.

Adicionalmente, es posible reforzar el efecto de los catalizadores mediante la presencia de ácidos, por ejemplo mediante ácidos con un valor pKa de < 2,5, como se describe en el documento EP 2316867 A1 o con un valor pKa entre 2,8 y 4,5, como se describe en el documento WO 04/029121 A1. Se prefiere el uso de ácidos con un valor pKa no mayor a 4,8, preferido de modo particular no mayor a 2,5.

- 40 La reacción de los componentes (A) y (B) tiene lugar preferiblemente a temperaturas de 50 a 150 °C, preferiblemente 70 a 130 °C por un intervalo de tiempo de 3 a 48 horas, preferiblemente de 5 a 36 horas bajo agitación o bombeo.

Al respecto, se mezclan mutuamente y se calientan los componentes (A) y (B) en la estequiometría deseada (mol : mol), que es preferiblemente 1 : 1,5 a 3, preferido de modo particular 1 : 1,8 a 2,5, preferido de modo muy particular 1 : 2 a 2,3 y en particular 1 : 2. También puede colocarse previamente componente (A) y añadirse (B) durante o justo después del calentamiento.

Antes, durante o después del calentamiento se añade el catalizador (C) a la mezcla, opcionalmente distribuido en varias porciones.

- 50 También es posible hacer reaccionar primero el componente (A) con sólo una parte del compuesto (B) y añadir a la reacción el resto del compuesto (B) en un momento posterior.

Preferiblemente se mezclan mutuamente todos los tres componentes (A), (B) y (C) y se calientan y hacen reaccionar conjuntamente.

ES 2 630 400 T3

Por regla general, el catalizador (C) es añadido a la mezcla de reacción en cantidades de 0,001 a 2 % en peso, preferiblemente 0,005 a 1,5 % en peso, preferido de modo particular 0,01 a 1 y preferido de modo muy particular 0,01 a 0,5 % en peso, referidas a la suma de los componentes (A) y (B).

5 Opcionalmente es posible, aunque también menos preferido, ejecutar la reacción en presencia de por lo menos un solvente.

Son ejemplos de tales solventes los hidrocarburos aromáticos (incluyendo bencenos y naftalenos con grupos alquilo) y/o (ciclo)alifáticos y sus mezclas, hidrocarburos clorados, cetonas, ésteres, alquilésteres de ácidos alcanóicos con grupos alcoxi, éteres, mezclas respectivas de los solventes.

10 Como mezclas de hidrocarburos aromáticos se prefieren aquellas que comprenden de manera predominante hidrocarburos aromáticos C₇ a C₁₄ y pueden comprender un intervalo de punto de ebullición de 110 a 300 °C, se prefieren de modo particular tolueno, o-, m- o p-xileno, isómeros de trimetilbenceno, isómeros de tetrametilbenceno, etilbenceno, cumeno, tetrahidronaftaleno y las mezclas que los contienen.

15 Son ejemplos de ellos las marcas Solvesso® de la compañía ExxonMobil Chemical, de modo particular Solvesso® 100 (número CAS 64742-95-6, predominantemente compuestos aromáticos C₉ y C₁₀, intervalo de ebullición de aproximadamente 154 - 178 °C), 150 (intervalo de ebullición de aproximadamente 182 - 207 °C) y 200 (Número CAS 64742-94-5), así como las marcas Shellsol® de la compañía Shell, Caromax® (por ejemplo Caromax® 18) de la compañía Petrochem Carless e Hydrosol de la compañía DHC (por ejemplo como Hydrosol® A 170). También son obtenibles en el mercado mezclas de hidrocarburos de parafinas, cicloparafinas y compuestos aromáticos, bajo las denominaciones Kristallöl (por ejemplo Kristallöl 30, intervalo de ebullición aproximadamente 158 - 198 °C o Kristallöl 60: Número CAS 64742-82-1), bencina de prueba (por ejemplo así mismo Número CAS 64742-82-1) o nafta solvente (ligera: intervalo de ebullición aproximadamente 155 - 180 °C, pesada: intervalo de ebullición aproximadamente 225 - 300 °C). El contenido de compuestos aromáticos de tales mezclas de hidrocarburos es por regla general mayor a 90 % en peso, preferiblemente mayor a 95, preferido de modo particular mayor a 98 y preferido de modo muy particular mayor a 99 % en peso. Puede ser sensato usar mezclas de hidrocarburos con un contenido particularmente reducido de naftaleno.

20 Son hidrocarburos (ciclo)alifáticos por ejemplo decaleno, decaleno con grupos alquilo y mezclas de isómeros de alcanos y/o cicloalcanos de línea recta o ramificados.

Por regla general el contenido de hidrocarburos alifáticos es inferior a 5, preferiblemente inferior a 2,5 y preferido de modo particular inferior a 1 % en peso.

30 Son ésteres por ejemplo n-butilacetato, etilacetato, 1-metoxipropilacetato-2 y 2-metoxietilacetato.

Son éteres por ejemplo THF, dioxano así como los dimetil-, -etil- o -n-butiléteres de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol o tripropilenglicol.

Son cetonas por ejemplo acetona, dietilcetona, etilmetilcetona, isobutilmetilcetona, metilamilcetona y tert.-butilmetilcetona.

35 Son solventes preferidos n-butilacetato, etilacetato, 1-metoxipropilacetato-2, 2-metoxietilacetato, así como sus mezclas, en particular con las mezclas de hidrocarburos aromáticos listadas anteriormente, en particular xileno y Solvesso® 100.

40 Tales mezclas pueden ser establecidas en la relación de volumen 5:1 a 1:5, preferiblemente en la relación de volumen 4:1 a 1:4, preferido de modo particular en la relación de volumen 3:1 a 1:3 y preferido de modo muy particular en la relación de volumen 2:1 a 1:2.

Son ejemplos preferidos butilacetato/xileno, metoxipropilacetato/xileno 1:1, butilacetato/ nafta solvente 100 1:1, butilacetato/Solvesso® 100 1:2 y Kristallöl 30/Shellsol® A 3:1. Se prefieren butilacetato, 1-metoxipropilacetato-2, metilamilcetona, xileno y Solvesso® 100.

45 Por regla general, es necesario y preferido ejecutar la reacción en presencia de por lo menos un estabilizante contra la polimerización del componente (A) por radicales, preferiblemente hidroquinonamonometiléter y/o fenotizina. Sin embargo también es posible utilizar otros estabilizantes, que son conocidos por la estabilización de (met)acrilatos contra la polimerización por radicales.

50 La primera etapa de la reacción está entonces terminada cuando la lactona (B) ha reaccionado esencialmente, preferiblemente hasta por lo menos 90%, preferido de modo particular hasta por lo menos 95, preferido de modo muy particular hasta por lo menos 97 y en particular hasta por lo menos 98%.

Es posible eliminar de la mezcla de reacción la lactona (B) que no reaccionó así como opcionalmente el solvente

usado, preferiblemente por destilación, sin embargo representa una forma de realización preferida usar directamente en la segunda etapa la mezcla de reacción obtenida en la primera etapa, en la reacción con componente (D).

5 Es posible interrumpir la reacción de la primera etapa, preferiblemente mediante enfriamiento. La mezcla de reacción puede ser almacenada en esta forma y puede ser usada entonces en un momento posterior en la segunda etapa.

En la segunda etapa de reacción se transforma entonces la mezcla de reacción obtenida en la primera etapa, con componente (D).

10 El componente (D) es por lo menos un, preferiblemente exactamente un diisocianato cicloalifático o alifático asimétrico.

Los diisocianatos cicloalifáticos son aquellos diisocianatos, en los cuales por lo menos un grupo isocianato está unido a un sistema de anillo cíclico no aromático.

Los diisocianatos alifáticos son aquellos, en los cuales ambos grupos isocianato están unidos en cada caso a un átomo de carbono que tiene hibridación sp^3 , el cual no es componente de un sistema de anillo.

15 Los diisocianatos alifáticos asimétricos son aquellos diisocianatos alifáticos, en los cuales los grupos isocianato están unidos a un radical orgánico divalente, que no exhibe ningún plano especular, que está perpendicular al eje con el cual están unidos los dos grupos isocianato.

20 Son diisocianatos cicloalifáticos preferidos 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, bis(isocianatometil)-biciclo[2.2.1]heptano (NBDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano (isoforondiisocianato), 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano o 2,4-, o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano así como mezclas de isómeros de 3 (o 4), 8 (o 9)-bis(isocianatometil)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decano.

Los diisocianatos alifáticos asimétricos preferidos son derivados de lisindiisocianato, tetrametilxilendiisocianato, trimetilhexandiisocianato o tetrametilhexandiisocianato.

25 Son compuestos (D) preferidos de modo particular isoforondiisocianato, 4,4'- di(isocianatociclohexil)metano, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexandiisocianato, se prefieren de modo muy particular di(isocianatociclohexil)metano, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexandiisocianato y en particular 4,4'-di(isocianatociclohexil)metano.

El dicyclohexilmetano-4,4'-diisocianato puede estar presente como mezcla de los diferentes isómeros cis y trans y puede contener también una fracción de 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano.

30 Para la presente invención pueden usarse tanto aquellos diisocianatos que son obtenidos mediante adición de fosgeno a las correspondientes aminas, como también aquellos que son preparados sin el uso de fosgeno, es decir según métodos libres de fosgeno. Los diisocianatos obtenidos así exhiben por regla general una muy baja cantidad o concretamente no medible, de compuestos clorados, lo cual es ventajoso por ejemplo en aplicaciones en la industria electrónica.

35 En una forma de realización de la presente invención, los isocianatos usados exhiben un cloro hidrolizable inferior a 100 ppm, preferiblemente inferior a 50 ppm, en particular inferior a 30 ppm y en especial inferior a 20 ppm. Esto puede ser medido por ejemplo mediante la regla ASTM D4663-98. El contenido de cloro total está por ejemplo por debajo de 1000 ppm, preferiblemente por debajo de 800 ppm y preferido de modo particular por debajo de 500 ppm (determinado por titulación argentométrica después de hidrólisis).

40 La segunda etapa de reacción es ejecutada en una estequiometría de 1,2: 1 a 1:1,2 de grupos hidroxilo en el producto de reacción de la primera etapa, a grupos isocianato en el componente (D), preferiblemente 1,1 : 1 a 1 : 1,1, preferido de modo particular 1,05 : 1 a 1 : 1,05 y preferido de modo muy particular 1:1.

La reacción en la segunda etapa ocurre preferiblemente a 40 a 100 °C, preferido de modo particular 50 a 90, preferido de modo muy particular a 60 a 80 °C.

45 Para ello se lleva la mezcla de reacción obtenida de la primera etapa de reacción hasta la temperatura deseada y se incorpora el componente (D) en varias o preferiblemente en una porción.

Por regla general y preferiblemente, es suficiente el catalizador (C) de la reacción que se encuentra en la mezcla de reacción de la primera etapa, para catalizar también la reacción entre grupos isocianato e hidroxilo. No debería ser el caso entonces cuando se dosifica adicionalmente más catalizador (C).

Se continúa la reacción hasta que el valor NCO baja a menos de 1 % en peso, preferiblemente menos de 0,5 % en peso, preferido de modo particular menos de 0,3, preferido de modo muy particular menos de 0,1 y en particular menos de 0,1 % en peso.

5 Si la reacción debió ser ejecutada en presencia de un solvente, entonces éste puede ser separado ahora, preferiblemente por destilación.

Es posible, aunque por regla general no necesario, separar el catalizador de la mezcla de reacción obtenida.

Esto puede ocurrir por ejemplo mediante un lavado o filtración.

10 Para ello se neutraliza la mezcla de reacción en un aparato de lavado con una solución acuosa de una base al 5 - 25, preferiblemente 5 - 20, preferido de modo particular 5 - 15 % en peso, como por ejemplo soda cáustica, potasa cáustica, hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de amonio o carbonato de potasio, a la cual puede añadirse dado el caso 5 - 15 % en peso de sal de cocina, cloruro de potasio, cloruro de amonio o sulfato de amonio, preferiblemente con solución de soda cáustica o de soda cáustica-sal de cocina.

15 El lavado puede ser ejecutado por ejemplo en un recipiente con agitación o en otros aparatos corrientes, por ejemplo en una columna o aparato mezclador-decantador.

A continuación se trata la fase orgánica del lavado previo, con agua o una solución al 5 - 30 % en peso, preferiblemente 5 - 20, preferido de modo particular 5 - 15 % en peso de sal de cocina, cloruro de potasio, cloruro de amonio, sulfato de sodio o sulfato de amonio, preferiblemente solución de sal de cocina.

20 Sin embargo, también es posible eliminar las trazas de catalizador de la mezcla de reacción, mediante su filtración sobre carbón activado, óxido de aluminio, sílice o intercambiador de iones.

25 El producto obtenido según el procedimiento de acuerdo con la invención puede ser usado de manera de por sí conocida en masas de recubrimiento curables por radiación y exhibe como una ventaja que en el producto de la primera etapa, la distribución de unidades de lactona (B) es más homogénea que según el procedimiento del estado de la técnica. Esto tiene como consecuencia que las masas de recubrimiento que contienen un producto obtenido según el procedimiento de acuerdo con la invención, exhiben una alta flexibilidad.

De acuerdo con ello, es también un objetivo de la presente invención el uso de uretano(met)acrilatos, obtenidos según el procedimiento de acuerdo con la invención, en masas de recubrimiento curables por radiación.

30 Las masas de recubrimiento de este tipo son adecuadas para el recubrimiento de sustratos como madera, papel, textil, cuero, fieltro, superficies plásticas, PVC, vidrio, cerámica, materiales minerales para construcción, como ladrillos moldeados de cemento y placas de fibra cemento, o metales o metales recubiertos, preferiblemente de plásticos o metales, en particular en forma de láminas, preferido de modo particular metales.

35 Los agentes de recubrimiento pueden ser usados en particular en capas base, agentes de relleno, lacas de cobertura pigmentadas y lacas claras en el ámbito de lacado para reparación de autos, o lacado de maquinaria pesada y aviones. Son particularmente adecuados aquellos agentes de recubrimiento para aplicaciones en las cuales se requiere una seguridad de aplicación, resistencia al clima exterior, dureza y flexibilidad particularmente altas, como en el lacado para reparación de autos y lacado de maquinaria pesada.

Los ejemplos indicados a continuación deberían aclarar la presente invención, sin embargo sin limitarla.

Los datos indicados en % y ppm en este escrito se refieren a % en peso y ppm en peso, en tanto no se indique de otro modo.

40 Ejemplos

Ejemplo 1:

45 Se calentaron 323 partes de épsilon-caprolactona, 164 partes de hidroxietilacrilato y 0,5 partes de 2-etilhexanoato de bismuto (Borchi-Kat® 24 de la compañía OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania) por 35 horas a 105 - 110°C, después se enfrió a 60°C y se añadieron 187 partes de un diisocianato a base de H12-MDI (Desmodur® W de la compañía Bayer MaterialScience) y se dejó reaccionar por otras 14 horas a 80-85°C. El valor de isocianato cayó a < 0,1%. Surgió un uretanoacrilato claro, viscoso con una viscosidad de 27,5 Pas (medida con un viscosímetro de cono/placa Epprecht (cono C) a 23 °C. Los cromatogramas GPC de la primera y segunda etapas muestra menos producto de bajo peso molecular que en el ejemplo de comparación 1, en el cual la primera etapa fue fabricada con un catalizador orgánico de estaño.

Ejemplo 2:

5 Se calentaron 323 partes de épsilon-caprolactona, 164 partes de hidroxietilacrilato y 0,1 partes de 2-etilhexanoato de zinc (BorchKat® 22 de la compañía OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania) por 11 horas a 105 - 110°C, después se enfrió a 60°C y se añadieron 187 partes de un diisocianato a base de H12-MDI (Desmodur® W de la compañía Bayer MaterialScience) y se dejó reaccionar por otras 14 horas a 80-85°C. El valor de isocianato cayó a < 0,1 %. Surgió un uretanoacrilato claro, viscoso con una viscosidad de 24,0 Pas (medida con un viscosímetro de cono/placas Epprecht (cono C) a 23 °C. Los cromatogramas GPC de la primera y segunda etapas corresponden a los del Ejemplo 1.

Ejemplo de comparación 1:

10 Se calentaron 323 partes de épsilon-caprolactona, 164 partes de hidroxietilacrilato y 0,05 de butil-estaño-tris(2-etilhexanoato) por 11 horas a 105 - 110°C, después se enfrió a 60°C y se agregaron 187 partes de un diisocianato a base de H12-MDI (Desmodur® W de la compañía Bayer MaterialScience) y se dejó reaccionar por otras 14 horas a 80-85°C. El valor de isocianato cayó a < 0,1%. Surgió un uretanoacrilato claro, viscoso, con viscosidad de 19,8 Pas (medida con un viscosímetro de cono/placas Epprecht (cono C).

15 **Ejemplos de comparación de la primera etapa**

Se calentaron 323 partes de épsilon-caprolactona, 164 partes de hidroxietilacrilato y x partes de catalizador como se indicaron en la tabla por y horas como se indica en la tabla, a 105 - 110°C. A continuación se determinó a 23 °C la viscosidad de la mezcla de reacción.

Catalizador	Cantidad de catalizador/tiempo de reacción	Viscosidad (mPas)
Butil-estaño-tris etilhexanoato	0,01/11	85
Etilhexanoato de bismuto (de acuerdo con la invención)	0,2/35	95
Tetrabutyl-o-titanato	0,1/11	55
Acido fosfórico	0,05/11	100
Acido p-toluenosulfónico	0,1/11	125
Etilhexanoato de zinc (de acuerdo con la invención)	0,1/11	80
Acetato de cesio	0,1/11	5

20 Los datos de GPC (medidos mediante cromatografía de permeación en gel con tetrahidrofurano y poliestireno como estándar) de la primera etapa con los siguientes catalizadores:

Acido p-toluenosulfónico Mn = 546 g/mol

Butil-estaño tris-etilhexanoato Mn = 460 g/mol

Etilhexanoato de zinc Mn = 455 g/mol

25 Tetra butil-titanato Mn = 401 g/mol

Se ve, en virtud de la viscosidad y el promedio aritmético de peso molar Mn, que los catalizadores Brönsted ácido fosfórico y ácido p-toluenosulfónico entregan un producto de mayor peso molecular, en comparación con la catálisis de estaño.

30 Por el contrario, la catálisis con tetrabutyl-o-titanato o acetato de cesio entrega un producto que no alcanza el peso molecular del producto de la catálisis de estaño.

Sin embargo con la catálisis con zinc y bismuto de acuerdo con la invención se alcanza la viscosidad y espectro de producto del producto de comparación.

Ejemplo 3: Determinación de la flexibilidad

Se mezclaron 60 partes de los respectivos oligómeros de los Ejemplos 1 y 2, así como del ejemplo de comparación

ES 2 630 400 T3

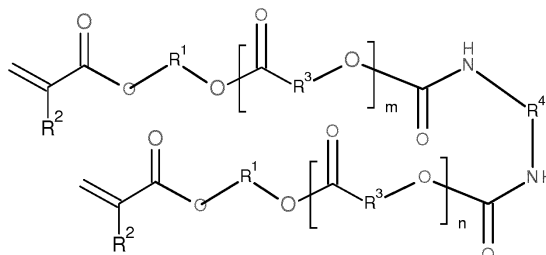
con 40 partes de dipropilenglicoldiacrilato, 4,5 partes del fotoiniciador benzofenona y 4 partes del fotoiniciador Darocure ® 1173 y se aplicó sobre una lámina rígida de cloruro de polivinilo en un espesor de capa de aproximadamente 12 µm. Después se expuso sobre un transportador de banda IST con una velocidad de 10 m/min (aproximadamente 1400 mJ/cm²) con radiación UV.

- 5 Las láminas así cubiertas con una capa de laca fueron sometidas a una prueba de flexión en mandril, en el cual la lámina fue halada en un mandril con diámetro decreciente y se juzgó si en la capa de laca se mostraban grietas. Cuanto más pequeño es el diámetro del mandril, mayor tiene que ser la flexibilidad de la capa de laca.

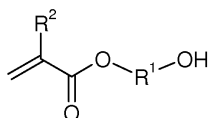
Nr	Diámetro de mandril de 15 mm	Diámetro de mandril de 10 mm
Ejemplo 1	ok	ok
Ejemplo 2	ok	ok
Ejemplo de comparación 1	ok	Grietas

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de uretano(met)acrilatos de la fórmula

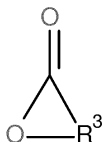


caracterizado porque en una primera etapa reacciona un hidroxialquil(met)acrilato (A) de la fórmula



5

con una lactona (B) de la fórmula



en presencia de por lo menos un compuesto (C) de zinc y/o bismuto,

10

y en otra etapa el producto así obtenido que contiene zinc o bismuto de la primera etapa reacciona con por lo menos un diisocianato (D) cicloalifático o alifático asimétrico,

R¹ es un radical alquileo divalente que exhibe 2 a 12 átomos de carbono, el cual dado el caso puede estar sustituido con grupos alquilo C₁ a C₄ y/o interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno,

R² es en cada caso independientemente uno de otro metilo o hidrógeno,

15

R³ es un radical alquileo divalente que exhibe 1 a 12 átomos de carbono, el cual dado el caso puede estar sustituido interrumpido con grupos alquilo C₁ a C₄ por uno o varios átomos de oxígeno,

R⁴ representa un radical orgánico divalente, que surge por sustracción de ambos grupos isocianato de un diisocianato cicloalifático o alifático asimétrico, y

n y m son independientemente uno de otro números positivos de 1 a 5.

20

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque R¹ es elegido de entre el grupo consistente en 1,2-etileno, 1,2- o 1,3-propileno, 1,2-, 1,3- o 1,4-butileno, 1,1-dimetil-1,2-etileno, 1,2-dimetil-1,2-etileno, 1,5-pentileno, 1,6-hexileno, 1,8-octileno, 1,10-decileno y 1,12-dodecileno.

25

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque R³ es elegido de entre el grupo consistente en metileno, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,2-butileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno, 1,5-pentileno, 1,5-hexileno, 1,6-hexileno, 1,8-octileno, 1,10-decileno, 1,12-dodecileno, 2-oxa-1,4-butileno, 3-oxa-1,5-pentileno y 3-oxa-1,5-hexileno.

30

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque (A) es elegido de entre el grupo consistente en 2-hidroxietil(met)acrilato, 2- o 3-hidroxipropil(met)acrilato, 1,4-butanodiolmono(met)acrilato, neopentilglicolmono(met)acrilato, 1,5-pentanodiolmono(met)acrilato y 1,6-hexanodiolmono(met)acrilato.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque (B) es elegido de entre el grupo consistente en beta-propiolactona, gamma-butirolactona, gamma-etil-gamma-butirolactona, gamma-valerolactona, delta-valerolactona, épsilon-caprolactona, 7-metiloxepan-2-ona, 1,4-dioxepan-5-ona, oxaciclotridecan-2-ona y 13-butil-oxaciclotridecan-2-ona.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto (C)

de bismuto es un compuesto de bismuto del estado de oxidación +3 con una anión elegido de entre el grupo consistente en F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , I^- , IO_3^- , CN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, $(OC_xH_{2x+1})^-$, $(C_xH_{2x-1}O_2)^-$, $(C_xH_{2x-3}O_2)^-$ así como $(C_{x+1}H_{2x-2}O_4)^{2-}$, en las que x representa los números 1 a 20.

- 5 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el compuesto (C) de bismuto es un carboxilato de bismuto.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el compuesto (C) de bismuto es un formiato, acetato, propionato, hexanoato, neodecanoato, 2-etilhexanoato, octoato, o pivalato de bismuto.
- 10 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el compuesto (C) de zinc es uno del estado de oxidación +2, con una anión elegido de entre el grupo consistente en F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , I^- , IO_3^- , CN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, $(OC_xH_{2x+1})^-$, $(C_xH_{2x-1}O_2)^-$, $(C_xH_{2x-3}O_2)^-$ así como $(C_{x+1}H_{2x-2}O_4)^{2-}$, en las que x representa los números 1 a 20.
- 15 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se ejecuta la primera etapa a temperaturas de 50 a 150 °C en un periodo de tiempo de 3 a 48 horas.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en la primera etapa la estequiometría de los componentes (A) y (B) es 1 : 1,5 a 3.
- 20 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el catalizador (C) es añadido a la mezcla de reacción en cantidades de 0,001 a 2 % en peso referidas a la suma de los componentes (A) y (B).
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la segunda etapa es ejecutada a 40 a 100 °C.
- 25 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la segunda etapa es ejecutada a una estequiometría de 1,2: 1 a 1:1,2 de grupos hidroxilo en el producto de reacción de la primera reacción a grupos isocianato en el componente (D).
15. Uso de uretano(met)acrilatos, obtenidos según el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en masas de recubrimiento curables por radiación.