

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 698**

51 Int. Cl.:

**C07C 275/60** (2006.01)

**C08G 18/67** (2006.01)

**C08G 18/78** (2006.01)

**C08F 290/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2014 PCT/EP2014/055052**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014 WO14140238**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2014 E 14710256 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 2970115**

54 Título: **Alofanato poliacrilato**

30 Prioridad:  
**14.03.2013 FR 1352300**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.11.2018**

73 Titular/es:  
**VENCOREX FRANCE (100.0%)  
196 allée Alexandre Borodine  
69800 Saint-Priest, FR**

72 Inventor/es:  
**OLIER, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:  
**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 688 698 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**

Alofanato poliacrilato

5 La invención se refiere a un compuesto de alofanato modificado y que lleva funciones de acrilato, que resulta de la reacción de un alofanato particular con un éster que proviene de la reacción entre un ácido elegido entre el ácido acrílico y el ácido metacrílico, y al menos un alcohol que no comprende el grupo oxialquileno o (poli)oxialquileno.

La invención se refiere igualmente a la utilización de este alofanato modificado para la preparación de una composición de revestimiento hidrófobo reticulable, en particular mediante irradiación UV.

10 Se conocen alofanatos destinados a composición de revestimiento. El documento de patente WO-2010/067005 describe un procedimiento de preparación de alofanato así como de un alofanato y una composición que comprende el alofanato y destinada a la preparación de composiciones de revestimiento, en particular de pintura.

Se conocen además por el documento de patente US-6753394 uretano-acrilatos reticulables y preparados a partir de una mezcla de oxialquil-poliololes y de diisocianatos o de poliisocianatos y de éster de ácido acrílico o metacrílico.

15 El documento de patente US-2010/273938 describe poliisocianatos que comprenden grupos de alofanato y preparados a partir de diisocianato de isoforona (IPDI). Las resinas de acrilatos polimerizados que se divulgan en este documento no comprenden funciones de acrilatos libres y no pueden por lo tanto reaccionar bajo irradiación UV.

El documento de patente US-2010/204434 describe la preparación de alofanatos insaturados utilizables para la preparación de revestimientos. Con el fin de poder controlar la viscosidad, las composiciones endurecibles descritas en este documento requieren la presencia sistemática de compuestos de isocianatos modificados por medio de caprolactonas. Estas composiciones no permiten controlar el carácter hidrófobo de los revestimientos preparados.

20 Sin embargo, existe una necesidad de otras soluciones para la preparación de composiciones de revestimiento hidrófobas reticulables.

En efecto, las composiciones del estado de la técnica son generalmente sensibles al envejecimiento y a la oxidación debido a la presencia de grupos de óxido de etileno.

25 Otro problema que se encuentra frecuentemente con las composiciones del estado de la técnica es que conducen a revestimientos sensibles al agua o a la humedad debido a la presencia de grupos de poliéter. Estos revestimientos poseen generalmente un carácter hidrófobo insuficiente.

Otro problema que se encuentra con las composiciones de revestimiento de isocianato-acrilato del estado de la técnica está relacionado con su viscosidad demasiado elevada.

30 Las disoluciones del estado de la técnica consisten entonces en utilizar un diluyente o un diluyente reactivo, por ejemplo en forma de otro compuesto con funciones de acrilato o metacrílico, pero que son conocidos por presentar problemas de toxicidad.

Otra solución conocida consiste igualmente en utilizar poliololes que comprenden funciones de oxialquileno.

35 Otro problema considerable de los isocianato-acrilatos del estado de la técnica está ligado a la utilización durante su preparación, de sustratos, especialmente de monómeros de isocianato, que son tóxicos o que presentan problemas sanitarios.

Otro inconveniente de los isocianato-acrilatos conocidos es su débil relación entre el número de funcionalidades de isocianato que contienen respecto a su viscosidad. En efecto, los isocianato-acrilatos del estado de la técnica que contienen un número elevado de funciones de uretano son a menudo demasiado viscosos para utilizarse de manera eficaz.

40 Existe por tanto una necesidad de composiciones con base de isocianato-acrilatos que posean propiedades mejoradas.

Existe igualmente una necesidad de tales composiciones que permitan preparar revestimientos que no presenten los problemas de los revestimientos preparados por medio de las composiciones del estado de la técnica.

45 De esta manera, la invención proporciona un alofanato modificado que permite proporcionar soluciones a todos o parte de los problemas de los isocianato-acrilatos del estado de la técnica.

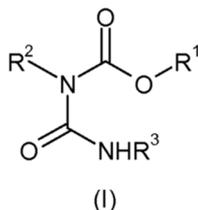
El alofanato modificado conforme a la invención es particularmente ventajoso por su viscosidad reducida, evitando la utilización de monómeros que hay que evitar debido a su toxicidad.

El alofanato modificado conforme a la invención es igualmente ventajoso de manera particular para la preparación de composiciones de revestimiento cuya resistencia a las rayaduras está mejorada.

Además, el alofanato modificado conforme a la invención permite la preparación de composiciones de revestimiento cuya hidrofobia está mejorada. La medida de los ángulos de contacto de los revestimientos formados es de esta forma una característica particularmente ventajosa obtenida durante la utilización del alofanato modificado conforme a la invención, durante la preparación de composiciones de revestimiento.

5 La invención se refiere a un alofanato modificado y preparado o susceptible de ser preparado conforme al procedimiento, que comprende

(a) la preparación de un alofanato de fórmula (I)



en la que

- 10
- R<sup>1</sup> representa el resto de un compuesto de monoalcohol y que comprende una función de éter o poliéter después de reacción del hidrógeno de la función OH del monoalcohol con un compuesto con función de isocianato;
  - R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, idénticos o diferentes, representan un grupo hidrocarbonado, que comprende una función de isocianato derivada o sin derivar; después

15 (b) la reacción con al menos un éster

- hidroxifuncionalizado;
- que comprenda al menos una función de acrilato y
- preparado o susceptible de ser preparado por reacción entre un ácido elegido entre ácido acrílico y ácido metacrílico y al menos un alcohol.

20 Conforme a la presente invención, una función de isocianato sin derivar es una función de isocianato libre, para la que el grupo NCO es accesible. Una función de isocianato derivada es una función para la que el grupo NCO está unido a otro grupo químico.

25 El alofanato modificado conforme a la invención comprende por lo tanto al menos una función de acrilato. Preferiblemente, comprende varias funciones de acrilato. Para este alofanato modificado conforme a la invención, las funciones de acrilato se unen al resto químico que proviene del alofanato de fórmula (I) por intermedio del resto químico del éster utilizado. Las funciones de acrilato no están por lo tanto unidas directamente al resto químico del alofanato de fórmula (I).

De manera preferida, en el alofanato modificado conforme a la invención, la relación molar de las funciones uretano/alofanato es igual a 2.

30 Generalmente, la funcionalidad NCO del alofanato de fórmula (I) conforme a la invención es igual a 2+/-5%. Esta funcionalidad puede presentar en efecto una ligera variabilidad alrededor del valor 2, especialmente conforme a las condiciones particulares de preparación de este alofanato de fórmula (I).

35 De manera ventajosa, el alofanato modificado conforme a la invención se prepara a partir de un alofanato de fórmula (I), que posee una funcionalidad de NCO elegida entre una funcionalidad de NCO de 1,9 a 2,3, una funcionalidad de NCO de 1,9 a 2,2, una funcionalidad de NCO de 1,9 a 2,1, una funcionalidad de NCO de 2 a 2,3, una funcionalidad de NCO de 2 a 2,2.

De manera preferida, para el alofanato de fórmula (I), R<sup>1</sup> representa el resto de un compuesto de monoalcohol que no comprende la función de acrilato.

40 De manera ventajosa para el alofanato de fórmula (I) conforme a la invención, R<sup>1</sup> representa el resto de un compuesto de monoalcohol que es un compuesto hidrocarbonado que comprende una función de hidroxilo.

Se utiliza ventajosamente un alcohol de cadena alifática que incluye los alcoholes de cadena cicloalifática o, preferiblemente, un alcohol de cadena alquílica lineal o poco ramificada que comprende una sola función OH. Se puede tratar de un alcohol heterocíclico de tipo de oxetano.

Los alcoholes apropiados pueden igualmente comprender de manera eventual uno o varios dobles enlaces.

El monoalcohol utilizado para la preparación del alofanato de fórmula (I) conforme a la invención comprende una función de éter o poliéter, ventajosamente una función de (poli)óxido de alquileo, preferiblemente (poli)óxido de etileno, especialmente monoéter de polióxido de etileno que contiene ventajosamente como máximo 25 eslabones de media de óxido de etileno y que contiene preferiblemente como máximo 10 eslabones de media de óxido de etileno.

Otros alcoholes particularmente ventajosos, especialmente desde el punto de vista de la baja viscosidad, son los compuestos de fórmula  $R^a-[O-CH(R^b)-CH_2]_t-OH$ , en la que  $R^a$  representa un grupo de alquilo  $C_1-C_{20}$  lineal o ramificado o un grupo de fórmula  $R^c-CO-$ , en la que  $R^c$  representa un grupo de alquilo  $C_1-C_{20}$  lineal o ramificado,  $R^b$  representa independientemente H o un grupo de alquilo, preferiblemente de  $C_1-C_8$ , especialmente metilo, o un grupo de poliéter, especialmente un grupo de fórmula  $-CH_2OR^d$ , en la que  $R^d$  representa una cadena hidrocarbonada, especialmente polioxialquileo, preferiblemente polioxi-etileno,  $t$  representa un número entero, ventajosamente un número entero de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 5.

Los alcoholes más ventajosos particularmente son los compuestos de fórmula  $R^a-[O-CH(R^b)-CH_2]_t-OH$ , en la que  $R^a$  representa un grupo de alquilo  $C_1-C_{20}$  lineal o ramificado o un grupo de fórmula  $R^c-CO-$ , en la que  $R^c$  representa un grupo de alquilo  $C_1-C_{20}$  lineal o ramificado,  $R^b$  representa independientemente H, un grupo metilo o un grupo de fórmula  $-CH_2OR^d$ , en la que  $R^d$  representa una cadena de polioxi-etileno,  $t$  representa un número entero de 1 a 5.

Como monoalcoholes preferidos, se pueden citar los monoalcoholes de  $C_{12}-C_{18}$ , con 30 funciones de óxido de etileno ( $C_{12}-C_{18}$  (30 OE)-OH), en particular que provienen de mezclas de alcoholes de  $C_{12}-C_{18}$ , de alcoholes de  $C_{14}-C_{18}$  y de alcoholes de  $C_{16}-C_{18}$ . Estos alcoholes de  $C_{12}-C_{18}$ , de  $C_{14}-C_{18}$  y de  $C_{16}-C_{18}$ , pueden igualmente utilizarse solos.

Como ejemplos particulares de tales monoalcoholes, se pueden citar los compuestos elegidos entre el compuesto de CAS RN 68213-23-0, el compuesto de CAS RN 68154-96-1 y el compuesto de CAS RN 68439-49-6, que pueden utilizarse solos o en mezclas.

La cadena alifática del compuesto de monoalcohol puede además estar sustituida o interrumpida con un grupo de cicloalquilo o heterocíclico, en los que la función OH puede estar unida directamente a un átomo de carbono de ciclo hidrocarbonado o del heterocíclico.

Los derivados de tipo de silanol pueden igualmente servir como compuestos de partida del grupo  $R^1$  del alofanato de fórmula (I).

Ventajosamente, el monoalcohol de partida del grupo  $R^1$  comprende de media menos de 5 eslabones de óxido de alquileo, preferiblemente de media 2 o 3 eslabones de óxido de alquileo. De esta manera es posible aumentar el grado de NCO del alofanato de fórmula (I).

Durante la preparación del alofanato de fórmula (I), puede ser ventajoso utilizar una mezcla de compuestos con función(es) de alcohol diferentes. Ventajosamente, no se utiliza como alcohol más que los monoalcoholes.

Durante la preparación del alofanato de fórmula (I), puede ser igualmente ser ventajoso utilizar varios monoalcoholes diferentes, por ejemplo, al menos 3 monoalcoholes diferentes, preferiblemente al menos 8 monoalcoholes diferentes.

Además de los monoalcoholes, pueden utilizarse otros alcoholes de tipo diferente. Se cita por ejemplo los alcoholes alquílicos de cadena lineal de  $C_1-C_{10}$ , en particular los alcoholes de  $C_4-C_8$ .

Para el alofanato de fórmula (I), los grupos  $R^2$  y  $R^3$  pueden comprender una función de isocianato derivada o sin derivar, que es susceptible de formar funciones de uretano por reacción con un compuesto portador de un átomo de hidrógeno lábil, en particular por reacción con un alcohol.

Conforme a la invención, para un alofanato de fórmula (I),  $R^2$  y  $R^3$ , idénticos o diferentes, representan preferiblemente un grupo que comprende una función de isocianato derivada o sin derivar, y elegida entre un grupo hidrocarbonado alifático, cicloalifático, heterocíclico o aromático, preferiblemente un grupo hidrocarbonado alifático que comprende una función de isocianato derivada o sin derivar.

Para el alofanato modificado conforme a la invención, el alofanato de fórmula (I) es un homo-alofanato y  $R^2$  y  $R^3$  son idénticos, o bien el alofanato de fórmula (I) es un alofanato mixto y  $R^2$  y  $R^3$  son diferentes.

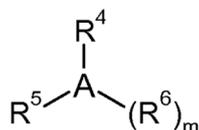
Conforme a la invención, el alofanato de fórmula (I) puede elegirse entre un bis-alofanato, un tris-alofanato, la preparación de una mezcla de otros alofanatos elegidos entre uno o varios alofanatos pesados, así como la preparación de manera minoritaria, del carbamato de isocianato  $R^2NCO$  y de alcohol  $R^1OH$  o del carbamato de isocianato  $R^3NCO$  y de alcohol  $R^1OH$  o del carbamato de isocianatos  $R^2NCO$  y  $R^3NCO$  y de alcohol  $R^1OH$ .

De manera preferida, el alofanato de fórmula (I) se prepara a partir de diisocianato de hexametileno (HDI) o diisocianato de isoforona (IPDI).

De manera a veces ventajosa, la preparación del alofanato modificado conforme a la invención puede comprender la preparación (a) de un alofanato de fórmula (I) e igualmente la preparación de al menos un isocianato polifuncional.

Como isocianato polifuncional, se pueden citar los isocianatos polifuncionales tricondensados, en particular los compuestos de fórmula (II), así como los isocianatos polifuncionales que provienen de la condensación de varios compuestos de fórmula (II):

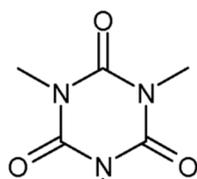
5



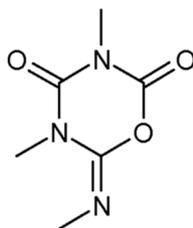
en la que

- $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  representan independientemente un grupo hidrocarbonado o heterocarbonado alifático, cicloalifático, heterocíclico o aromático, que comprende una función de isocianato derivada o sin derivar;
- $m$  representa 0, 1 o 2;
- $A$  representa un grupo elegido entre un grupo isocianurato, un grupo de imino oxadiazina diona, un grupo de oxadiazina triona, un grupo biuret, respectivamente de fórmulas (A1) a (A4)

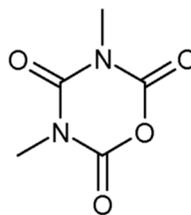
10



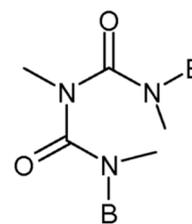
(A1)



(A2)



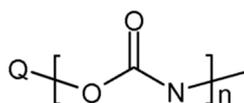
(A3)



(A4)

en la que B representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado, especialmente un grupo hidrocarbonado de  $C_1$ - $C_{20}$ , un grupo heterocarbonado que comprende al menos un heteroátomo elegido entre O, N, S, Si, especialmente un grupo heterocarbonado de  $C_1$ - $C_{20}$  que comprende al menos un heteroátomo elegido entre O, N, S, Si, un grupo de fórmula (B1)

15



(B1)

en la que  $n$  represente 3 o 4 y Q representa un grupo elegido entre un grupo hidrocarbonado, un grupo alcoílo, un grupo hidrocarbonado, un grupo heterocarbonado alifático, cicloalifático, heterocíclico o aromático, que comprende una función de isocianato derivado o sin derivar.

20

De manera preferida conforme a la invención, el isocianato polifuncional tricondensado es un poliisocianato-isocianurato.

Se hablará de isocianato polifuncional tricondensado, cuando  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , idénticos o diferentes, representan un grupo de fórmula  $-A-X$  en la que A representa una cadena hidrocarbonada, es decir, que contiene al menos carbono e hidrógeno, y X un átomo de hidrógeno o un grupo NCO, preferiblemente X representa un grupo de NCO. En otros términos, por isocianato polifuncional tricondensado, se entiende los productos de (ciclo)condensación teórica obtenidos por condensación de tres moles de monómeros, ventajosamente isocianatos, preferiblemente diisocianatos, incluso triisocianatos (idénticos o diferentes), con la excepción de compuestos que provengan de la condensación de más de cuatro monómeros o que contengan grupos alofanatos, así como los oligómeros isocianuratos obtenidos por oligomerización de (poli)isocianatos-isocianuratos.

25

30

El isocianato polifuncional tricondensado presenta ventajosamente las características:

- la relación ponderal entre el alofanato de fórmula (I) y el isocianato polifuncional tricondensado va de 60/40 a 90/10, de 30/70 a 90/10, de 60/40 a 80/20, de 30/70 a 80/20, de 60/40 a 85/15 o de 30/70 a 85/15;

35

- (ii) el isocianato polifuncional tricondensado proviene de una reacción de tricondensación para la que el índice de transformación del o de los monómeros de isocianato, idénticos o diferentes, en poliisocianato polifuncional tricondensado, es superior a 8% o superior a 10% o superior a 15%;
- (iii) el isocianato polifuncional tricondensado comprende entre 1 y 99% en peso de biuret o entre 2 y 75% en peso de biuret;
- (iv) las combinaciones (i) y (ii), (i) y (iii), (ii) y (iii) o (i), (ii) y (iii).

La preparación del alofanato modificado conforme a la invención puede comprender la preparación (a) de un alofanato de fórmula (I) y la preparación de al menos un isocianato polifuncional en una proporción inferior a 10% en masa respecto al alofanato de fórmula (I), en una proporción inferior a 8% en masa respecto al alofanato de fórmula (I), en una proporción inferior a 6% en masa respecto al alofanato de fórmula (I), en una proporción inferior a 2% en masa respecto al alofanato de fórmula (I).

De manera preferida, el alofanato modificado conforme a la invención se prepara a partir del alofanato de fórmula (I) y en ausencia de isocianato polifuncional.

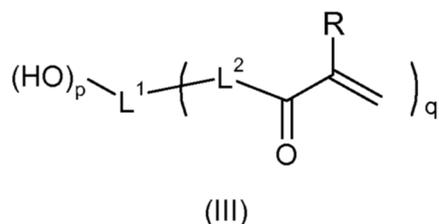
De manera ventajosa, la preparación del alofanato modificado comprende (a) la preparación de un alofanato de fórmula (I) conforme a la invención y la reacción (b) con al menos un éster preparado con un solo éster o con dos ésteres.

Durante la reacción (b), el alofanato de fórmula (I) está ya formado previamente, y esta reacción (b) no comprende por lo tanto la alofanatación del uretano utilizado previamente.

Durante la puesta en práctica de la reacción (b), el catalizador de alofanatación no está por lo tanto en general más presente en el medio de reacción en forma activa. El catalizador de alofanatación está generalmente neutralizado.

De manera ventajosa, el éster utilizado durante la reacción (b) del procedimiento de preparación del alofanato modificado conforme a la invención se prepara a partir de un alcohol que no comprende el grupo oxialquileo o (poli)oxialquileo, en particular a partir de un alcohol que no comprende un grupo oxietileno o (poli)oxietileno.

Este éster puede prepararse a partir de un alcohol elegido entre los compuestos de fórmula (III)



en la que

- p representa 1, 2, 3, 4 o 5;
- L<sup>1</sup> representa un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, o un radical, lineal o ramificado, que comprende una cadena hidrocarbonada y al menos un heteroátomo;
- L<sup>2</sup> representa O, S o un grupo de fórmula NT, en la que T representa H o un grupo de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado y N representa un átomo de nitrógeno;
- R, idéntico o diferente, representa H o un grupo de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado;
- q representa 1, 2, 3, 4 o 5.

De manera preferida, el alcohol puede elegirse entre los compuestos de fórmula (III), en la que p representa 1 o 2, en particular 1, q representa 3, L<sup>1</sup> representa un radical, lineal o ramificado, que comprende una o varias funciones de éter o un compuesto de fórmula (III) que combina estas características.

El éster puede formarse igualmente a partir de una mezcla de compuestos cuya fórmula media es un compuesto de fórmula (III).

Como ejemplo de alcohol utilizado durante la preparación del éster de la reacción (b) conforme a la invención, se puede citar el trimetilolpropano (TMP).

De manera preferida, la reacción (b) se pone en práctica con al menos un éster que está funcionalizado con monohidroxi.

5 De manera igualmente preferida, la reacción (b) se pone en práctica con al menos un éster elegido entre los (met)acrilatos de 2-hidroxialquilo, el (met)acrilato de 2-hidroxietilo, el (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, el (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, el (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, el (met)acrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo, el acrilato de 2-hidroxietilo, el acrilato de 2-hidroxipropilo, una caprolactona modificada por esterificación con (met)acrilatos de hidroxialquilo, una  $\epsilon$ -caprolactona modificada por esterificación con acrilatos de hidroxialquilo, una  $\epsilon$ -caprolactona modificada por esterificación con (met)acrilatos de 2-hidroxialquilo, una  $\epsilon$ -caprolactona modificada por esterificación con acrilatos de 2-hidroxialquilo, el triacrilato de caprolactona, el di(met)acrilato de glicerol, el di(met)acrilato de trimetilolpropano, el tri(met)acrilato de pentaeritrito, el penta(met)acrilato de di(pentaeritrito), diacrilato de trimetilolpropano.

10 De manera más preferida, la reacción (b) se pone en práctica con al menos un éster elegido entre los (met)acrilatos de 2-hidroxialquilo, el (met)acrilato de 2-hidroxietilo, el (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, el (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, el (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, el (met)acrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo, el acrilato de 2-hidroxietilo, el acrilato de 2-hidroxipropilo, el di(met)acrilato de glicerilo, el di(met)acrilato de trimetilolpropano, el tri(met)acrilato de pentaeritrito, el penta(met)acrilato de di(pentaeritrito), el diacrilato de trimetilolpropano.

15 Preferiblemente, el éster se elige entre el triacrilato de pentaeritrito, el pentacrilato de dipentaeritrito (DPHA) y el diacrilato de trimetilolpropano.

20 De manera particularmente ventajosa, el alofanato modificado conforme a la invención posee una viscosidad medida a 25°C comprendida entre los intervalos de viscosidad siguientes: de 500 a 200.000 mPa.s, de 500 a 150.000 mPa.s, de 500 a 120.000 mPa.s, de 500 a 100.000 mPa.s, de 500 a 30.000 mPa.s, de 500 a 50.000 mPa.s, de 500 a 15.000 mPa.s, de 1000 a 200.000 mPa.s, de 1000 a 150.000 mPa.s, de 1000 a 120.000 mPa.s, de 1000 a 100.000 mPa.s, de 1000 a 30.000 mPa.s, de 1000 a 15.000 mPa.s, de 2000 a 100.000 mPa.s, de 2000 a 50.000 mPa.s, de 2000 a 30.000 mPa.s, de 3000 a 30.000 mPa.s, de 3000 a 15.000 mPa.s.

25 La invención de refiere igualmente a la utilización de un alofanato modificado conforme a la invención, para la preparación de una composición de revestimiento, en particular de una composición de revestimiento reticulable, especialmente de una composición de revestimiento reticulable por irradiación UV.

30 La invención de refiere igualmente a la utilización de un alofanato modificado conforme a la invención, para la preparación de una composición de revestimiento hidrófoba, en particular de una composición de revestimiento hidrófoba reticulable, especialmente de una composición de revestimiento hidrófoba reticulable por irradiación UV.

Las características particulares, ventajosas o preferidas del alofanato modificado conforme a la invención, constituyen las características particulares, ventajosas o preferidas de la preparación de una composición de revestimiento, especialmente de una composición de revestimiento hidrófoba. Es de la misma manera para la preparación de una composición de revestimiento hidrófoba reticulable, especialmente reticulable por irradiación UV.

35 Los diferentes aspectos y las propiedades ventajosas de la invención pueden ilustrarse mediante los ejemplos que siguen. Estos ejemplos no constituyen una limitación al alcance de esta invención.

### Ejemplos

Se utilizan los productos siguientes.

HDI: diisocianato de hexametileno – compañía Vencorex

40 Tolonate™ HDB: biuret de diisocianato de hexametileno – compañía Vencorex

Peso equivalente de NCO = 191 g

Viscosidad = 9000 mPa.s

Extracto seco = 100%

Tolonate™ IDT 70 B: trímero de diisocianato de isofoforona – compañía Vencorex

45 Peso equivalente de NCO = 342 g

Viscosidad = 600 mPa.s

Extracto seco = 70%

Triacrilato de pentaeritrito: producto de reacción de ácido acrílico y de pentaeritrito

Contenido en grupos OH = 149 mg de KOH/g

## ES 2 688 698 T3

Diacrilato de hexanodiol (HDDA): diluyente reactivo acrilado – compañía Sartomer

Alcohol etoxilado de C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> de contenido en OH igual a 170 mg de KOH/g (RN CAS = 68213-23-0)

Catalizador K KAT XK-629: disolución al 20% en 2-etilhexanol de tris(2-etilhexanoato de bismuto)

Ejemplo 1: preparación de un alofanato de fórmula (I)

5 En un reactor de doble camisa perfectamente agitado, se introducen:

425 g HDI (2,53 moles) y luego 82 de un alcohol etoxilado de C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> (0,23 moles) precalentado a 40°C + 1,45 g de mezcla de 1-butanol/2-butanol (75/25 como relación másica m/m) y 5,85 g de catalizador K KAT XK-629 a temperatura ambiente. El medio se calienta para alcanzar la temperatura de 110°C en 2 horas. El medio de reacción se mantiene a esta temperatura durante alrededor de 1,5 horas.

10 El valor de NCO del medio de reacción se mide regularmente mediante el método de retrovaloración con dibutilamina.

La reacción se detiene por adición de 0,066 g de ácido p-toluensulfónico cuando el valor de NCO del medio de reacción corresponde al valor teórico esperado.

Después de 15 minutos, la temperatura del medio de reacción se lleva a temperatura ambiente.

El valor de NCO del medio de reacción final es de 0,829 moles de NCO por 100 g.

15 Se procede a continuación a 2 destilaciones sucesivas en evaporador de película fina a vacío (alrededor de 0,5 mbar) a la temperatura de 130°C, para eliminar la mayor parte del monómero que no haya reaccionado.

La cantidad obtenida después de la destilación es de 192 g. Lo que corresponde a un rendimiento del orden de 40%.

El alofanato de fórmula (I) final se caracteriza por los datos siguientes:

- valor de NCO: 0,30 moles de NCO por 100 g, es decir, un tanto por ciento ponderal de 12,6%;

20 - viscosidad medida a 25°C: 138 mPa.s.

Ejemplo 2: preparación de un alofanato modificado conforme a la invención

En un matraz de tres bocas equipado con un sistema de refrigeración, de un agitador mecánico y de una entrada de nitrógeno, se introducen 80 g (0,205 moles) de triacrilato de pentaeritritilo (PETIA), 0,02g de dilaurato de dibutilestano (DBTL), 0,072 g de butilhidroxitolueno (BHT) y 100 g de tolueno seco.

25 Se añaden luego, con agitación y gota a gota, 61,4 g (0,185 moles) del alofanato de fórmula (I) del ejemplo 1, y después el medio de reacción se calienta hasta una temperatura de 60°C.

La reacción se detiene después de 7 h, cuando los grupos de NCO han reaccionado completamente, y el medio de reacción se deja volver a temperatura ambiente.

El disolvente se evapora luego a vacío.

30 Ejemplos comparativos de 3 a 5

Se repite el mismo procedimiento de síntesis utilizando a modo de comparación los poliisocianatos según la tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo comparativo	Isocianato de partida	Isocianato (g)	PETIA (g)	Tolueno (g)	DBTL (g)	Duración de la reacción
3	Tolonate IDT 70 B	63	80	100	0,02	> 24 h
4	Tolonate HDB	35,2	80	1400	0,02	7 h 30
5	HDI	14,2	80,3	80	0,02	7 h

Las características de los productos obtenidos se presentan en la tabla 2

Tabla 2

Ejemplo	Isocianato de partida	Contenido en grupos OH (mg KOH/g)	Extracto seco (%)	Mn (g/mol) Mw (g/mol)	Viscosidad (Pa.s)
2	Alofanato del ejemplo 1	41	97,6	1100 1200	17,1 a 23°C
3	Tolonate IDT 70 B	13	56,1	1300 3100	20 a 50°C
4	Tolonate HDB	17	63,9	1400 5800	78 a 50°C
5	HDI	56	97,9	800 1100	24,3 a 23°C

5 La utilización del alofanato del ejemplo 1 como reactivo de partida permite obtener productos de viscosidad más baja simultáneamente, en comparación con los isocianatos (HDI) y con poliisocianatos conocidos, como los productos Tolonate IDT 70 B o Tolonate HDB (tabla 2).

Ejemplos de 6 a 8: preparación de revestimientos a partir de los productos de los ejemplos 2, 3, 4

Se han utilizado los productos de los ejemplos 2, 3 y 4 para preparar un revestimiento reticulable con UV, en las condiciones presentadas en la tabla 3.

10 Las formulaciones con base de uretano-acrilatos se ajustan a 50% de extracto seco con acetona, y luego se añade 4% de un fotoiniciador (Irgacure 500).

La aplicación se realiza sobre placas de policarbonato con una barra K de 12 µm. Después de evaporación de los disolventes (30 minutos a 60°C en un horno), las placas se almacenan 24 h en condiciones de temperatura y humedad constantes (50% de HR, 23°C).

El espesor del revestimiento es entonces de 6 µm.

15 Las placas son reticuladas después con UV (lámpara de mercurio) en las condiciones presentadas en la tabla 3.

Tabla 3

Velocidad de desplazamiento	Dosis de UV-C J/cm <sup>2</sup>	Dosis de UV-B J/cm <sup>2</sup>	Dosis de UV-A J/cm <sup>2</sup>	Dosis de UV-V J/cm <sup>2</sup>
3 x 5 m/min	0,213	1,41	2,148	1,917

La evaluación de las propiedades siguientes se lleva a cabo 24 h después de la reticulación

Brillo

20 Se mide con un ángulo de 20° inicialmente, y después de 50 idas-vueltas con lana de vidrio lastrada con un peso de 385 g, para evaluar un deterioro de la superficie debido al frotamiento.

Ángulo de contacto

La medida del ángulo de contacto formado por una gota de agua en contacto con el revestimiento es una indicación de la hidrofobia del revestimiento. Cuanto más elevado sea el ángulo, más hidrófoba es la superficie.

25 Dureza al rayado con lápiz

El revestimiento se raya con minas de grafito de dureza creciente conforme a la escala de la figura 1.

Tabla 4

Ejemplo	Producto (isocianato de partida)	Dureza al rayado con lápiz	Ángulo de contacto con el agua	Brillo (20°) inicial	Brillo (20°) después de 50 frotamientos
6	Ejemplo 2 (alofanato del ejemplo 1)	5H-6H	73	90	88
7	Ejemplo 3 (Tolonate IDT 70 B)	3H-4H	65	90	86
8	Ejemplo 4 (Tolonate HDB)	3H-4H	50	76	89

- 5 La dureza retenida es esa para la que no hay marca sobre el revestimiento. Los resultados obtenidos muestran que la utilización del alofanato de fórmula (I) conforme al ejemplo 1, durante la preparación y la utilización de un alofanato modificado conforme a la invención, permite obtener revestimientos hidrófobos y resistentes a la rayadura.

Ejemplos 9 y 10: preparación de revestimientos a partir de los productos de los ejemplos 2 y 5

Los productos de los ejemplos 2 y 5 se formulan conforme a la tabla 5.

Tabla 5

Producto (isocianato de partida)	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Ejemplo 5 (HDI)	10	-
Ejemplo 2 (alofanato del ejemplo 1)	-	10
Diacrilato de hexanodiol (HDDA)	2,5	2,5
Irgacure 500	0,25	0,25

- 10 Estas formulaciones se aplican luego sobre placas de vidrio o de acero conforme al ensayo, con la ayuda de una barra K. El espesor en seco es de 35 µm.

La irradiación con UV se realiza con la ayuda de una lámpara de mercurio conforme a las condiciones de la tabla 6.

Tabla 6

Velocidad de desplazamiento	Dosis de UV-total
2 x 5 m/min	1234 mW/cm <sup>2</sup>

- 15 La formulación que comprende el producto del ejemplo 2 (que proviene del alofanato del ejemplo 1) posee las mismas características de dureza y de aspecto que el ejemplo comparativo, pero presenta una flexibilidad superior durante el ensayo de embutición Erichsen (ISO 1520-1999) (tabla 7).

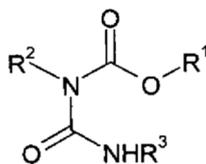
Tabla 7

	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Producto	Ejemplo 5 (HDI)	Ejemplo 2 (alofanato del ejemplo 1)
Flexibilidad – embutición Erichsen (mm)	0,3	1,4
Brillo (20°C)	82	85
Resistencia a MEK (doble frotamiento)	> 250	> 250
Dureza al rayado con lápiz	9H	9H

## REIVINDICACIONES

1. Alofanato modificado y preparado o susceptible de ser preparado conforme a un procedimiento, que comprende

(a) la preparación de un alofanato de fórmula (I)



(I)

5

en la que

o R<sup>1</sup> representa el resto de un compuesto de monoalcohol y que comprende una función de éter o poliéter después de reacción del hidrógeno de la función OH del monoalcohol con un compuesto con función de isocianato;

10 o R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, idénticos o diferentes, representan un grupo hidrocarbonado, que comprende una función de isocianato derivada o sin derivar;

después

(b) la reacción con al menos un éster

o hidroxifuncionalizado;

15 o que comprenda al menos una función de acrilato y

o preparado o susceptible de ser preparado por reacción entre un ácido elegido entre ácido acrílico y ácido metacrílico y al menos un alcohol.

2. Alofanato modificado conforme a la reivindicación 1, cuya relación molar de las funciones uretano/alofanato es igual a 2.

20 3. Alofanato modificado conforme a las reivindicaciones 1 o 2, para el que el alofanato de fórmula (I) posee una funcionalidad de NCO elegida entre una funcionalidad de NCO de 1,9 a 2,3, una funcionalidad de NCO de 1,9 a 2,2, una funcionalidad de NCO de 1,9 a 2,1, una funcionalidad de NCO de 2 a 2,3, una funcionalidad de NCO de 2 a 2,2;

25 • para el que R<sup>1</sup> representa el resto de un compuesto de monoalcohol que no comprende la función acrilato, preferiblemente R<sup>1</sup> representa el resto de un alcohol de fórmula R<sup>a</sup>-[O-CH(R<sup>b</sup>)-CH<sub>2</sub>]<sub>t</sub>-OH, en la que R<sup>a</sup> representa un grupo de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado o un grupo de fórmula R<sup>c</sup>-CO-, en la que R<sup>c</sup> representa un grupo de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, R<sup>b</sup> representa H o un grupo de alquilo, o un grupo de poliéter, t representa un número entero, preferiblemente t representa un número entero de 1 a 10 o R<sup>b</sup> representa un grupo de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o un grupo de poliéter, o bien t representa un número entero de 1 a 5 o R<sup>b</sup> representa un metilo o un grupo de poliéter de fórmula -CH<sub>2</sub>OR<sup>d</sup>, en la que R<sup>d</sup> representa una cadena hidrocarbonada, o bien R<sup>d</sup> representa una cadena de polioxilalquileno, una cadena de polioxiétileno, o

30 • para el que R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, idénticos o diferentes, representan un grupo que comprende una función de isocianato derivada o sin derivar, y elegido entre un grupo hidrocarbonado alifático, cicloalifático, heterocíclico o aromático, preferiblemente R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, idénticos o diferentes, representan un grupo que comprende una función de isocianato derivada o sin derivar, elegido entre un grupo hidrocarbonado alifático que comprende una función de isocianato derivada o sin derivar.

35 4. Alofanato modificado conforme a las reivindicaciones de 1 a 3, para el que el alofanato de fórmula (I) es un homo-alofanato, siendo R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> idénticos, o para el que el alofanato de fórmula (I) es un alofanato mixto, siendo R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> diferentes.

40 5. Alofanato modificado conforme a las reivindicaciones 1 a 4, que comprende la preparación de un abfanato de fórmula (I) elegido entre un bis-alofanato, un tris-alofanato, la preparación de una mezcla de otros alofanatos elegidos entre uno o varios alofanatos pesados, así como la preparación de manera minoritaria, del carbamato de isocianato R<sup>2</sup>NCO y de alcohol R<sup>1</sup>OH o del carbamato de isocianato R<sup>3</sup>NCO y de alcohol R<sup>1</sup>OH o del carbamato de isocianatos R<sup>2</sup>NCO y R<sup>3</sup>NCO y de alcohol R<sup>1</sup>OH.



15. Utilización de un alofanato modificado conforme a las reivindicaciones 1 a 14 para la preparación de una composición de revestimiento, para la preparación de una composición de revestimiento reticulable, para la preparación de una composición de revestimiento reticulable por irradiación UV, preferiblemente para la preparación de una composición de revestimiento hidrófoba, para la preparación de una composición de revestimiento hidrófoba reticulable, para la preparación de una composición de revestimiento hidrófoba reticulable por irradiación UV.
- 5