(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 744 277**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/67 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08L 75/16 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.10.2013 PCT/EP2013/072058**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **01.05.2014 WO14064097**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.10.2013 E 13783028 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 2912086**

(54) Título: **Procedimiento para la producción de resinas de viniléster uretano a base de compuestos de dianhidrohexitol y su utilización**

(30) Prioridad:

24.10.2012 DE 102012219477

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.02.2020

(73) Titular/es:

HILTI AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)
Feldkircherstrasse 100
9494 Schaan, LI

(72) Inventor/es:

LEITNER, MICHAEL y
GNASS, BEATE

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 744 277 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 producción de resinas de viniléster uretano a base de compuestos de dianhidrohexitol y su utilización

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de resinas de uretan(met)acrilato a base de compuestos de dianhidrohexitol, a las resinas de uretan(met)acrilato producidas según este procedimiento y a su utilización como aglutinante endurecible radicalmente, especialmente para la fijación química.

La utilización de morteros de resina reactiva a base de compuestos endurecibles radicalmente como aglutinantes se conoce desde hace mucho tiempo. En el campo de la técnica de fijación se ha impuesto la utilización de mezclas de resina como aglutinante orgánico para la técnica de fijación química, por ejemplo como masa para tacos. En este caso, se trata de masas compuestas, que están confeccionadas como sistemas de varios componentes, en donde un componente contiene la mezcla de resina y el otro componente contiene el aglutinante de endurecimiento. Otros componentes habituales, como por ejemplo aglutinantes, incluyendo aglutinantes de solución reactiva (diluyente reactivo), pueden estar contenidos en uno y/o en otro componente. A través de la mezcla de los dos componentes se inicia entonces a través de la formación de radicales la reacción de endurecimiento, es decir, la permeación y se endurece la resina para formar el durómero. Como compuestos endurecibles radicalmente se emplean a menudo, especialmente para la técnica de fijación, resinas de vinil éter y resinas de poliéster.

Como resinas de base se emplean, en virtud de sus propiedades ventajosas, resinas de viniléster y en particular resinas de uretan(met)acrilato, que se pueden obtener a través de diisocianatos aromáticos monómeros o polímeros y metacrilatos sustituidos con hidroxi, como hidroxialquilmetacrilato. El documento EP 0713015 B1 describe, por ejemplo, masas para tacos con resinas de poliéster insaturadas, resinas de viniléster incluyendo resinas de uretan(met)acrilato como resinas de base. Los compuestos de tales sistemas se basan en la química clásica del petróleo, en la que las materias primas se obtienen a partir de fuentes de materias primas fósiles, como petróleo.

Se conoce, en general, que las fuentes de materias primas fósiles, como petróleo, non inagotables y se encuentran en todas partes. Para el caso de que se reduzca la disponibilidad, existe el peligro de que los compuestos, que son imprescindibles para los altos requerimientos, que se plantean a los sistemas de fijación química, no se pueden obtener ya en determinadas circunstancias.

Por lo tanto, en el futuro existe una necesidad de sistemas alternativos a base de materias primas renovables con alto porcentaje de carbono a partir de materias primas renovables, para poder preparar en el futuro en adelante todavía sistemas de fijación química altamente especializada.

Los inventores han encontrado un camino para preparar un mortero de resina de reacción, cuyo componente de resina contiene una resina de base y, dado el caso, otros componentes, como diluyentes reactivo, que presentan una proporción muy alta de carbono a partir de materias primera renovables. Esto se posibilita porque como resina de base se utiliza una resina de uretan(met)acrilato a base de un compuesto de dianhidrohexitol, como isosorbida, isomannita o isoidida. Esto tiene la ventaja de que para la síntesis de la resina de base se puede recurrir a compuestos de partida que se pueden obtener en cantidad y calidad suficientes a partir de materias primas renovables.

Los polímeros basados en isosorbida se pueden producir, por ejemplo, a partir de isosorbida y ácidos dicarboxílicos (Bart A. J. Noordover: Biobased step-growth polymers; chemistry, functionality and applicability; Technische Universiteit Eindhoven, 2007; ISBN 978-90-386-1179-2). Aquí se producen los poliésteres correspondientes en masa, pero se obtienen sólo masas molares relativamente reducidas con valores numéricos de la masa molar Mn inferiores a 5.000 g/mol. Tales polímeros no presentan, sin embargo, enlaces dobles de carbono aptos para polimerización, de manera que de este modo no se obtienen durómeros reticulados.

Además, se pueden obtener polímeros basados en isosorbida a través de policondensación de digliciléteres de isosorbida, por ejemplo, con aminas (Xianhong Feng, Anthony J. East, Willis Hammond, Michael Jaffe: Contemporary Science of Polymeric Materials by Korugic-Karasz, L.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2010). Sin embargo, la producción de tales digliciléteres de isosorbida, condiciona el empleo de ácido m-cloroperbezoico en diclorometano, lo que representa un procedimiento muy costoso y caro para fines industriales.

Alternativamente, se puede obtener glicidiléter de bis-isosorbida a través de la reacción de isosorbida con epiclorhidrina, con la posibilidad de obtener polímeros basados en isosorbida a través de policondensación de glicidiléter de bis-isosorbida, por ejemplo, con aminas. Aquí la reacción de isosorbida con epiclorhidrina y el aislamiento del producto son, sin embargo, un procedimiento muy costoso.

Pero la resina de base preparada por los inventores no es sencilla en la fabricación. Las resinas de viniléster

basadas en dianhidrohexitol sintetizado sólo son difícilmente accesibles debido a la reducida solubilidad de los diisocianatos oligómeros que resultan durante la síntesis del compuesto intermedio, que se puede obtener a través de la reacción del compuesto de dianhidrohexitol con un exceso ligero de diisocianato. Especialmente la reacción de un diisocianato de C_4 con un compuesto de dianhidrohexitol no se ha conseguido hasta ahora en la masa. De manera similar sucede también con los diisocianatos de C_4 y C_{10}, que apenas se pueden hacer reaccionar hasta ahora con un compuesto de dianhidrohexitol para obtener el diisocianato correspondiente.

Port lo tanto, existe necesidad de un procedimiento, que es fácil de realizar y que conduce a altos rendimientos, en el que no es necesaria ninguna elaboración o separación del producto final, de manera que se puede emplear directamente el principio de reacción.

El cometido de la invención es la preparación de un procedimiento para la fabricación de resinas de uretan(met)acrilato, que es fácil de fabricar y de controlar y que posibilita altos rendimientos de producto final.

De acuerdo con la invención, el cometido s soluciona porque se prepara un procedimiento para la producción de resinas de uretan(met)acrilato, en el que se hace reaccionar un compuesto de dianhidrohexitol con un diisocianato en presenta de un compuesto polimerizable por radicales como disolvente y el producto de ello se hace reaccionar con una (met)acrilato sustituido con hidroxi.

De manera correspondiente, la producción de las resinas de uretan(met)acrilato se realiza en una reacción sencilla de dos fases en un recipiente, a partir de la cual resulta un producto estable en el almacenamiento y que se puede emplear directamente para todos los campos de aplicación.

La producción de las resinas de uretan(met)acrilato se realiza según la invención en dos fases de síntesis. En una primera fase de síntesis (fase de síntesis 1) se hace reaccionar el compuesto de dianhidrohexitol con un exceso de diisocianato, de manera que los productos presentan necesariamente grupos isocianato en el extremo de la molécula y dos grupos uretano en la cadena principal de la molécula. De manera conveniente se emplean por mol de compuesto dihidroxi al menos dos moles de diisocianato, de manera que, respectivamente, un grupo isocianato del diisocianato reacciona con un grupo hidroxi del compuesto dianhidrohexitol bajo la formación de un grupo uretano. No obstante, con preferencia se añade el diisocianato en exceso ligero para impedir en gran medida una oligomerización. Sin embargo, se forman oligómeros, aunque en una medida reducida. Los grupos finales isocianato se hacen reaccionar entonces en una segunda fase de síntesis (fase de síntesis 2) con un éster de (met)acrilato sustituido con hidroxi, con lo que se obtiene un compuesto con grupos (met)acrilato terminales.

De manera sorprendente, el empleo de determinados compuestos copolimerizables monómeros ya durante la primera fase de síntesis conduce a rendimientos buenos y muy buenos en esta fase de síntesis, de manera que a continuación en la segunda fase de síntesis los dos grupos isocianato terminales del uretandiisocianato basado en dianhidrohexitol pueden reaccionar bien con (met)acrilatos sustituidos con hidroxi. De ello resultan resinas aptas para polimerización en altos rendimientos.

La utilización de determinados compuestos copolimerizables monómeros ya durante la primera fase de síntesis es útil de manera sorprendente para mantener en solución los oligómeros que aparecen durante la reacción, en tanto que la reacción del compuesto dianhidrohexitol se desarrolle totalmente en esta fase de síntesis. Ésta es la condición previa para que los grupos isocianato terminales reaccionen con (met)acrilatos sustituidos con hidroxi en la segunda fase de síntesis para obtener los di(met)acrilatos correspondientes.

La reacción del compuesto dianhidrohexitol con el diisocianato se realiza de manera conocida en sí a través de la confluencia de los componentes.

La reacción se realiza de acuerdo con la invención en presencia de un monómero copolimerizable como disolvente, en donde éste se selecciona en los metacrilatos mono o difuncionales, en particular (met)acrilatos de C_5-C_{15} alifáticos o aromáticos. Monómeros copolimerizables adecuados son: hidroxipropil(met)acrilato, 1,2-etandioldi(met)acrilato, 1,3-propandioldi(met)acrilato, 1,2-butandioldi(met)acrilato, 1,4-butandioldi(met)acrilato, trimetilolpropantri(met)acrilato, fenetil(met)acrilato, tetrahidrofurfuril(met)acrilato, etiltriglicol(met)acrilato, N,N-dimetilaminoetil(met)acrilato, N,N-dimetilamino(met)acrilato, dicetoacetoxietil(met)acrilato, isobornil(met)acrilato, 2-etilhexil(met)acrilato, dietilenglicoldi(met)acrilato, metoxipolietilenglicolmono(met)acrilato, trimetil ciclohexil(met)acrilato, 2-hidroxietil(met)acrilato, diciclopenteniloxietil(met)acrilato y/o triciclopentadienil di(met)acrilato, bisfenol-A-(met)acrilato, Novolakepoxidi(met)acrilato, di-[(met)acriloil-maleoil]-triciclo-5.2.1.0.2.6-decan, diciclopenteniloxietilcrotonato, 3-(met)acriloil-oximetil-triciclo-5.2.1.0.2.6-decano, 3-(met)ciclopentadienil (met)acrilato, isobornil(met)acrilato y decalil-2-(met)acrilato; PEG-di(met)acrilato, como PEG200-di(met)acrilato, tetraetilenglicoldi(met)acrilato, (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metil(met)acrilato, ciclohexil(met)acrilato, fenoxietil di(met)acrilato, metoxietil(met)acrilato, tetrahidrofurfurilmetacrilato o tert-butil(met)acrilato y norbornil(met)acrilato. Especialmente preferido es el monómero copolimerizable seleccionado entre butandioldi(met)acrilato, propilenglicoldi(met)acrilato, tetrahidrofurfuril(met)acrilato o (2,2-dimetyl-1,3-dioxolan-4-il)metil(met)acrilato. El

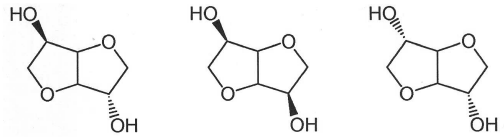
monómero copolimerizable se puede utilizar solo o como mezcla de dos o más de ellos.

El compuesto dianhidrohexitol, el diisocianato y el disolvente se colocan y se mezclan a temperatura ambiente, en particular a +10ºC a +-401C, en el matraz de reacción, con preferencia con agitación.

La reacción se realiza entonces aproximadamente a +60ºC a +90ºC, siendo calentada la mezcla lo más rápidamente posible a esta temperatura para impedir una adhesión de la mezcla en el matraz de reacción o en el agitador. Con preferencia, el calentamiento se realiza durante un periodo de tiempo de 30 minutos a 3 horas, en función de la cantidad presente.

La reacción del compuesto dianhidrohexitol con el diisocianato se realiza con preferencia en presencia de un catalizador adecuado. Catalizadores adecuados con sales metálicas orgánicas y quelatos como dionato de cromo(III), octoato de cromo(III), tetrabutilóxido de titanio, octoato de calcio, carboxilato de bismuto, acetoacetato de circonio, complejo de tetradionato de circonioi y completo de circoniotetraquis(2,4-pentandionato), como se describe en la publicación "Catalysis of the Isocyanate-Hydroxyl Reaction with Non-Tin Catalysts" de W. J. Blank. Z. A. He y E. T. Hessell, 24th International Conference in Organic Coatings, Atenas, Grecia o alcóxidos de circonio, como tetrabutóxido de circonio, y carboxilatos de circonio, como tetraacetilacetonato de circonio, como se describe en el documento WO 2012/076686 A1. Con preferencia, se utilizan los compuestos de estaño utilizados normalmente, como dioctilestañodilaurato.

Para que se puedan obtener los compuestos de partida a partir de materias primas renovables, el compuesto dihidroxi es un compuesto dianhidrohexitol. Los compuestos dianhidrohexitol, más exactamente compuestos 1,4:3,6-dianhidrohexitol, son sub-productos de la industria del almidón. Se pueden obtener, por ejemplo, a través de deshidratación de D-hexitoles, que se pueden obtener de nuevo a través de reducción sencilla de azúcares de hexosa. Los compuestos dianhidrohexitol son productos quirales que se pueden obtener a partir de biomasa. En función de la configuración de los dos grupos hidroxi se distinguen tres isómeros, la isosorbida (estructura A), la isomannita (estructura B) y la isoidida (estructura C), que se pueden obtener a través de hidrogenación y deshidratación doble siguiente a partir de la D-glucosa, D-mannosa o bien la L-fructosa.



A B C

En el compuesto dianhidrohexitol utilizado como material de partida se puede tratar, por lo tanto, de isosorbida, isomannita o isoidida o de una mezcla de estos compuestos dianhidrohexitol . De acuerdo con ello, a continuación por el concepto compuesto dianhidrohexitol debe entenderse el compuesto discreto respectivo como también una mezcla discrecional de los diferentes compuestos individuales. Puesto que la isosorbida es la más extendida, se utiliza con preferencia como compuesto de partida para la reacción con el diisocianato.

Los compuestos dianhidrohexitol y los procedimientos para su fabricación se conocen y productos correspondientes están disponibles en el mercado.

Para que se pueda obtener el diisocianato a partir de materias primas renovables, es conveniente que el isocianato se un diisocianato alifático, especialmente un alquildiisocianato de C_1-C_{10} alifático a base de un módulo básico de carbono, que se puede obtener a partir de materias primas renovables, como tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato o decametilendiisocianato.

La utilización de tetrametilendiisocianato tiene, por ejemplo, la ventaja de que se puede obtener a partir de un módulo básico-C4 de origen vegetal, a saber el ácido succínico (Chemical Engineering & Technology Special Issue: Change of raw materials, Volumen 31, Edición 5, página 647 (2008) en el Artículo "Succinic Acid: A New Platform Chemical for Biobased Polymers from Renewable Resources" de I. Bechthold, K. Bretz, S. Kabasci, R. Kopitzky y A. Springer). Los autores parten de que el ácido succínico sea uno de los productos químicos básicos futuros, que se puede obtener a partir de materias primas renovables.

La utilización de decametilendiisocianato como otro ejemplo tiene igualmente la ventaja de que se puede obtener a partir de un módulo básico de C_{10}, a saber, ácido sebácico. El módulo básico de C_{10}, que se puede obtener a partir de aceite de ricino de base biológica, se describe en detalle en la literatura (European Journal of Lipid Science and Technology, Special Issue: Oil and fats as renewable resources for the chemical industry, Vol. 112, Edición 1, páginas 10 (2010), en el Artículo "Castor oil as a renewable resource for the chemical industry" de Hatice Mutlu y Michael A. R. Meier). También aquí los autores parten de que el aceite de ricino es una fuente muy valiosa para

materias primas renovables para la industria química.

Además, entre tanto, también el hexametilendiisocianato (HMDI) es accesible a partir de materias primas renovables, puesto que según la patente US 8.241.879 es accesible la fase previa correspondiente, el ácido adípico a partir de biomasa.

Pero, además, según la invención también se pueden emplear otros diisocianatos, que se pueden obtener a partir de materias primas renovables, como por ejemplo diisocianatos a partir de ácidos grasos o a partir de otras fuentes, como se describe en el documento WO 2011/098272 A2.

De acuerdo con la invención, se prosigue la reacción del compuesto dianhidrohexitol con el diisocianato hasta que se ha realizado totalmente la reacción. El rendimiento se calcula continuamente durante la reacción a través de cromatografía de capa fina.

La resina de uretan(met)acrilato se obtiene en la segunda fase a través de reacción del compuesto diisocianato obtenido en la primera fase de la síntesis con (met)acrilatos sustituidos con hidroxi. Por cada equivalente isocianato del compuesto diisocianato se emplea un equivalente hidroxi de (met)acrilato sustituido con hidroxi.

La reacción se realiza de la misma manera aproximadamente a +60 a +90ºC, añadiendo (met)acrilato sustituido con hidroxi directamente a la mezcla de reacción de la primera fase de síntesis, sin que se aíslen los productos resultantes.

Después de la adición del (met)acrilato sustituido con hidroxi se mantiene la mezcla de reacción a la temperatura de reacción de +60ºC a +90ºC hasta que ha descendido el contenido residual de isocianato por debajo de 0,2 %. El control del rendimiento se realiza a través de titulación de los grupos isocianato según SIN EN 1242. Una vez terminada la reacción se refrigera la mezcla de reacción a temperatura ambiente.

También los (met)acrilatos sustituidos con hidroxi se pueden obtener a partir de materias primas renovables. En particular, en este caso se trata de hidroxialquil(met)acrilatos alifáticos, como hidroxipropil(met)acrilato o hidroxietil(met)acrilato, siendo especialmente preferidos los compuestos metacrilato.

El propilenglicol necesario para la síntesis del hidroxipropilmetacrilato se puede obtener a partir de glicerina (CEPmagazine.org, www.aiche.org/cep (Agosto 2007), en el Artículo "A Renewable Route to Propylene Glycol" de Suzanne Shelley). La glicerina es un suibproducto esencial de la fabricación de biodiesel. De esta manera, para la fabricación de propilenglicol es una alternativa barata, constante y conservadora del medio ambiente a la materia prima convencional, que se obtiene a partir de petróleo.

El etilenglicol necesario para la síntesis del hidroximetilmetacrilato se puede obtener igualmente a partir de materias primas, como óxido de etileno y derivados del mismo, como glicoles, que se pueden obtener a partir de biomasa, como molasa o caña de azúcar.

Los hidroxialquilmetacrilatos de C_2 y C_3 están disponibles en el mercado.

Pero, además, según la iinvención también se pueden emplear otros (met)acrilatos sustituidos con hidroxi, que se pueden obtener a partir de materias primas renovables.

Para prevenir una polimerización precoz no deseable de los productos de reacción polimerizables fabricados de acuerdo con la invención y de los monómeros copolimerizables utilizados durante todo el proceso de producción y durante el almacenamiento del producto de reacción, se recomienza añadir, ya antes de la reacción, al menos de 0,0005 a 0,2 % en peso, sobre toda la mezcla de reacción, incluyendo eventuales aditivos y adyuvantes, al menos un inhibidor de la polimerización adecuado. Pero el al menos un inhibidor de la polimerización se puede añadir también durante o después de la reacción. El inhibidor de la polimerización se puede añadir, en caso necesario, hasta una cantidad de 2 % en peso, con preferencia de 0,01 a 1 % en peso, con respecto a toda la mezcla de reacción.

Los inhibidores de la polimerización adecuados son hidroquinona, hidroquinonas sustituidas, fenotiacina, brenzoquinona o tert-butilbrenzcatequina, como se describen, por ejemplo, en los documentos EP 1935860 A1 o EP 0965619 A1, radicales nitroxilo estables, también llamados radicales-N-oxilo, como piperidinil-N-oxilo o tetrahidropirrol-N-oxilo. como se describen, por ejemplo, en el documento DE 19531649 A1.

Los productos fabricados de acuerdo con la invención representan sistemas valiosos endurecibles por medio de sustancias adecuadas que suministran radicales, como (hidro)peróxidos, dado el caso en presencia de aceleradores.

Con preferencia, los productos fabricados según la invención se emplean como componentes aglutinantes para pegamentos, medios adhesivos, medios de estanqueidad y medios de recubrimiento. De manera especialmente preferida, los productos fabricados de acuerdo con la invención se utilizan como aglutinantes para masas de mortero endurecibles por radicales, especialmente endurecibles en frío para la fijación química.

Por lo tanto, otro objeto de la invención es la utilización de la resina de uretan(met)acrilato fabricada según la invención como aglutinante en mezclas de resina endurecible por radicales y composiciones de mortero de resina de reacción que contienen esta mezcla de resina, en particular para la fijación química.

Los morteros de resina de reacción se fabrican, en general, colocando los compuestos de partida necesarios para la fabricación dado el caso junto con catalizadores y disolventes, en particular diluyentes reactivos, en un reactor y llevándolos a reacción. Al término de la reacción y, dado el caso, ya al comienzo de la reacción se añaden a la mezcla de reacción inhibidores de la polimerización para la estabilidad en el almacenamiento, con lo que se obtiene la llamada carga maestra de resina. A la carga maestra de resina se añaden con frecuencia aceleradores para el endurecimiento de la resina de base, dado el caso otros inhibidores de la polimerización, que pueden ser iguales o distintos del inhibidor de la polimerización para la estabilidad del almacenamiento, para el ajuste del tiempo de gel y, dado el caso, otro disolvente, especialmente diluyente reactivo, con lo que se obtiene la mezcla de resina. Esta mezcla de resina se combina para el ajuste de diferentes propiedades como la reología y la concentración de la resina básica, con sustancias de aportación inorgánicas y/u orgánicas, con lo que se obtiene el mortero de resina de reacción.

Una mezcla de resina preferida contiene de manera correspondiente al menos una resina de base, al menos un diluyente reactivo, al menos un inhibidor de la polimerización. Un mortero de resina de reacción contiene, además de la mezcla de resina que se acaba de describir, sustancias de aportación inorgánicas y/u orgánicas, siendo especialmente preferidas sustancias de aportación inorgánicas.

El procedimiento según la invención se explicará en detalle en los ejemplos siguientes, sin limitarla a ellos.

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN

A) Síntesis de la carga maestra de resina

A1) Utilización de tetrametilendiisocianato (TMDI)

Ejemplo A1.1

En un matraz de tres cuellos de 500 mL se colocaron 260 g de 1,3-propandioldimetacrilato (Sarbio6200) y 50 g de TMDI y se mezclaron con 30 mg de dioctilestañodilaurato (Tegokat216), 20 mg de BHT así como 40 mg de Tempol. La solución se atemperó a 70ºC. Luego se añadieron durante un periodo de tiempo de 60 min 20 g de isosorbida en 20 porciones del mismo tamaño de la solución agitada. Al término de la adición de la isosorbida, se calentó la mezcla a 80ºC y se agitó durante 5 horas a esta temperatura. Por medio de cromatografía de capa fina se controló la reacción de la isosorbida. Después de 5 horas, la reacción de la isosorbida había terminado. A continuación se gotearon 50 g de HPMA durante un periodo de tiempo de 60 min. y se continuó agitando a 80ºC hasta que el contenido de NCO era inferior a 0,2 %, medido según DIN EN 1242. De esta manera, se obtuvo una carga maestra de resina preparada para el uso.

Ejemplo A1.2

En un matraz de tres cuellos de 500 mL se colocaron 250 g de 1,4-butandioldimetacrilato y 40 g de TMDI y se mezclaron con630 mg de dioctilestañodilaurato (Tegokat216), 40 mg de BHT así como 90 mg de Tempol. La solución se atemperó a 70ºC. Luego se añadieron durante un periodo de tiempo de 60 min 20 g de isosorbida en 20 porciones del mismo tamaño de la solución agitada. Al término de la adición de la isosorbida, se calentó la mezcla a 80ºC y se agitó durante 5 horas a esta temperatura. Por medio de cromatografía de capa fina se controló la reacción de la isosorbida. Después de 5 horas, la reacción de la isosorbida había terminado. A continuación se gotearon 40 g de HPMA durante un periodo de tiempo de 60 min. y se continuó agitando a 80ºC hasta que el contenido de NCO era inferior a 0,2 %, medido según DIN EN 1242. De esta manera, se obtuvo una carga maestra de resina preparada para el uso.

A2) Utilización de hexametilendiisocianato (HMDI)

Ejemplo A2.1

En un matraz de tres cuellos de 500 mL se colocaron 130 g de 1,3-propandioldimetacrilato (Sarbio6200), 130 g de 1,4-propandioldimetacrilato y 50 g de TMDI y se mezclaron con 30 mg de dioctilestañodilaurato (Tegokat216), 20 mg

de BHT así como 40 mg de Tempol. La solución se atemperó a 70ºC. Luego se añadieron durante un periodo de tiempo de 60 min 20 g de isosorbida en 20 porciones del mismo tamaño de la solución agitada. Al término de la adición de la isosorbida, se calentó la mezcla a 80ºC y se agitó durante 5 horas a esta temperatura. Por medio de cromatografía de capa fina se controló la reacción de la isosorbida. Después de 5 horas, la reacción de la isosorbida había terminado. A continuación se gotearon 50 g de HPMA durante un periodo de tiempo de 60 min. y se continuó agitando a 80ºC hasta que el contenido de NCO era inferior a 0,2 %, medido según DIN EN 1242. De esta manera, se obtuvo una carga maestra de resina preparada para el uso.

Ejemplo A2.2

En un matraz de tres cuellos de 500 mL se colocaron 250 g de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metil metacrilato (Solketalmetacrilato) y 45 g de TMDI y se mezclaron con 30 mg de dioctilestañodilaurato (Tegokat216), 30 mg de BHT así como 40 mg de Tempol. La solución se atemperó a 70ºC. Luego se añadieron durante un periodo de tiempo de 60 min 20 g de isosorbida en 20 porciones del mismo tamaño de la solución agitada. Al término de la adición de la isosorbida, se calentó la mezcla a 80ºC y se agitó durante 5 horas a esta temperatura. Por medio de cromatografía de capa fina se controló la reacción de la isosorbida. Después de 5 horas, la reacción de la isosorbida había terminado. A continuación se gotearon 45 g de HPMA durante un periodo de tiempo de 60 min. y se continuó agitando a 80ºC hasta que el contenido de NCO era inferior a 0,2 %, medido según DIN EN 1242. De esta manera, se obtuvo una carga maestra de resina preparada para el uso.

A3) Utilización de decametilendiisocianato (DMDI)

Ejemplo A3.1

En un matraz de tres cuellos de 500 mL se colocaron 230 g de 1,3-propandioldimetacrilato (Sarbio6200; Sartomer) y 60 g de TMDI y se mezclaron con 60 mg de dioctilestañodilaurato (Tegokat216; Goldschmidt Industrial Chemical Corporation), 40 mg de butilhidroxitolueno (BHT) así como 90 mg de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxl (Tempol). La solución se atemperó a 70ºC. Luego se añadieron durante un periodo de tiempo de 60 min 20 g de isosorbida en 20 porciones del mismo tamaño de la solución agitada. Al término de la adición de la isosorbida, se calentó la mezcla a 80ºC y se agitó durante 5 horas a esta temperatura. Por medio de cromatografía de capa fina se controló la reacción de la isosorbida. Después de 5 horas, la reacción de la isosorbida había terminado. Para la reducción de la viscosidad de la mezcla se diluyeron 35 g de tetrahidrofurfuril-metacrilato (Sarbio6100; Sartomer). A continuación se gotearon 40 g de HPMA durante un periodo de tiempo de 60 min. y se continuó agitando a 80ºC hasta que el contenido de NCO era inferior a 0,2 %, medido según DIN EN 1242. De esta manera, se obtuvo una carga maestra de resina preparada para el uso.

B) Mezclas de resina

B1) Utilización de tetrametilendiisocianato (TMDI)

Ejemplo B1.1

380 g de la carga maestra de resina, fabricada según el Ejemplo A1.1 se mezclaron a 50ºC con 100 g de 1,4-butaldioldimetacrilato (BDDMA) así como con 2 g de tert-butil-brenzcatequina (tBBK) y se ajustó el tiempo de gel a continuación a temperatura ambiente a 6 min. con la adición de una amina aromática. De esta manera se obtuvo una mezcla de resina estable en el almacenamiento preparada para el uso.

Ejemplo B1.2

350 g de la carga maestra de resina, fabricada según el Ejemplo A1.2 se mezclaron a 50ºC con 90 g de BDDMA así como con 2 g de tBBK y se ajustó el tiempo de gel a continuación a temperatura ambiente a 6 min. con la adición de una amina aromática. De esta manera se obtuvo una mezcla de resina estable en el almacenamiento preparada para el uso.

B2) Utilización de hexametilendiisocianato (HMDI)

Ejemplo B2.1

380 g de la carga maestra de resina, fabricada según el Ejemplo A2.1 se mezclaron a 50ºC con 100 g de BDDMA así como con 2 g de tBBK y se ajustó el tiempo de gel a continuación a temperatura ambiente a 6 min. con la adición de una amina aromática. De esta manera se obtuvo una mezcla de resina estable en el almacenamiento preparada para el uso.

Ejemplo B2.2

360 g de la carga maestra de resina, fabricada según el Ejemplo A2.2 se mezclaron a 50ºC con 90 g de BDDMA así como con 2 g de tBBK y se ajustó el tiempo de gel a continuación a temperatura ambiente a 6 min. con la adición de una amina aromática. De esta manera se obtuvo una mezcla de resina estable en el almacenamiento preparada para el uso.

B3) Utilización de decametilendiisocianato (DMDI)

Ejemplo B3.1

300 g de la carga maestra de resina, fabricada según el Ejemplo A3.1 se mezclaron a 50ºC con 40 g de BDDMA así como con 2 g de tBBK y se ajustó el tiempo de gel a continuación a temperatura ambiente a 6 min. con la adición de una amina aromática. De esta manera se obtuvo una mezcla de resina estable en el almacenamiento preparada para el uso.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de resinas de uretan(met)acrilato, en el que se hace reaccionar un compuesto de dianhidroxihexitol con un diisocianato en presencia de un compuesto monómero copolimerizable por radicales como disolvente y el producto se hace reaccionar con un (met)acrilato sustituido con hidroxi.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto monómero polimerizable por radicales está seleccionado entre 1,4-butandioldi(met)acrilato, propilenglicoldi(met)acrilato, tetrahidrofurfuril(met)acrilato o 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metil(met-1.3-dioxolan-4-il)metil(met)acrilato.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que por cada mol de compuesto dianhidrohexitol se emplean al menos dos moles de diisocianato.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto dianhidrohexitol está seleccionado entre isosorbida, isomannita o isoidida.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el diisocianato es un diisocianato alifático.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el (met)acrilato sustituido con hidroxi es un hidroxialquil(met)acrilato.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción se prosigue en fase (I), hasta que la reacción está casi totalmente terminada.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción se prosigue en fase (II) hasta que el contenido de isocianato residual se ha reducido por debajo de 0,2 %, medido según DIN EN 1242.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que los compuestos de partida se pueden obtener a partir de productos químicos a base de materias primas renovables.

10. Resina de uretan(met)acrilato obtenida de acuerdo con un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Utilización de la resina de uretan(met)acrilato de acuerdo con la reivindicación 10 como aglutinante en mezclas de resina endurecibles por radicales.

12. Utilización de la resina de uretan(met)acrilato de acuerdo con la reivindicación 10 como aglutinante en composiciones de mortero de resina de reacción endurecibles por radicales.

13. Utilización de acuerdo con la reivindicación 11 o la reivindicación 12 para la fijación química.