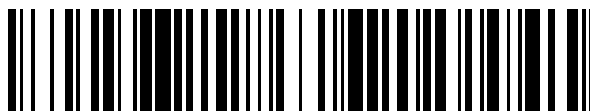


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 742**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)
C08G 18/68 (2006.01)
C08G 18/81 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C09D 175/16 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2016** **PCT/EP2016/080994**
87 Fecha y número de publicación internacional: **29.06.2017** **WO17108531**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2016** **E 16809822 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019** **EP 3394131**

54 Título: **(Met)acrilatos de uretano con grupos isocianato residuales curables por radiación**

30 Prioridad:

22.12.2015 EP 15201929

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
10.06.2020

73 Titular/es:

ALLNEX NETHERLANDS B.V. (100.0%)
Synthesebaan 1
4612 RB Bergen op Zoom, NL

72 Inventor/es:

POTZMANN, ROBERT

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 765 742 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

(Met)acrilatos de uretano con grupos isocianato residuales curables por radiación

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere generalmente al campo de los (met)acrilatos de uretano que contienen grupos isocianato residuales curables por radiación y su uso como composiciones de revestimiento curables por radiación.

Antecedentes de la técnica

- 10 Los (met)acrilatos de uretano se obtienen a partir de la reacción de ésteres de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo y poli- y/o di-isocianatos. Los (met)acrilatos de uretano se usan habitualmente en composiciones de revestimiento curables por radiación. Los enlaces dobles etilénicamente insaturados generalmente se polimerizan, mediante una reacción de polimerización, iniciada habitualmente por fotoiniciadores activos al UV que son activados bajo la acción de radiación de alta energía tal como luz UV, o sin fotoiniciador por haz de electrones, y forman así una red. Las composiciones de revestimiento curables por radiación que comprenden (met)acrilatos de uretano muestran las ventajas de presentar una alta velocidad de conversión y un bajo consumo de energía para curarse. Además, estas composiciones de revestimiento curables por radiación pueden aplicarse sin disolvente. Aunque los (met)acrilatos de uretano habituales no tienen grupos isocianato residuales, o muy limitados, después de su síntesis, un subgrupo especial, los (met)acrilatos de uretano con grupos isocianato residuales, exhiben tanto grupos (met)acrílicos como grupos isocianato en la misma molécula.

- 20 Las composiciones de revestimiento curables por radiación que comprenden (met)acrilatos de uretano con grupos isocianato residuales pueden usarse para revestir varios tipos de sustratos como madera, vidrio y plástico. Además, estas composiciones pueden usarse en diferentes sistemas de curado por radiación destinados a fines específicos. Por ejemplo, estas composiciones pueden usarse en sistemas de un componente para revestimientos conformacionales o como promotores de la adhesión sobre sustratos como madera. Además, estas composiciones pueden combinarse con resinas que llevan alcohol, tiol o amina, y también pueden usarse en sistemas de curado duales que se usan a menudo para preparar películas postformables o revestimientos conformacionales también.

- 25 Ya se han descrito en la técnica anterior varias composiciones de revestimiento curables por radiación que comprenden (met)acrilatos de uretano en combinación con grupos isocianato residuales. El documento US 6.599.955B1 describe una composición de revestimiento curable por radiación que consiste en una mezcla de (met)acrilato de uretano que contiene tanto grupos (met)acrilóilo como grupos isocianato residuales y (met)acrilatos que contienen grupos (met)acrilóilo pero no contiene grupos isocianato residuales ni grupos reactivos con isocianato. 30 El documento EP0964012A1 hace referencia a una composición de curado dual para adhesivos que comprende un prepolímero de poliisocianato que contiene insaturación acrílica y funcionalidad isocianato residual, un isocianato de sulfonilo y un catalizador que contiene tanto grupos éter como morfolina. El documento US 6.177.535B1 describe prepolímeros con funcionalidad uretano obtenidos por un compuesto de isocianato con un componente que contiene OH, en donde el compuesto de isocianato puede ser una mezcla de dos compuestos de isocianato diferentes y/o el componente que contiene OH puede ser una mezcla de dos componentes que contienen OH diferentes. Ya se han descrito en la técnica anterior varias composiciones de revestimiento curables por radiación que comprenden (met)acrilatos de uretano sin grupos isocianato residuales, tal como en los documentos US2006052571A1, EP1647585A1, EP1736492A1, DE10143630A1 y EP0590399A2.

- 40 Sin embargo, hay aún una necesidad de desarrollar (met)acrilatos de uretano con grupos isocianato residuales curables por radiación que presenten alta estabilidad en el almacenamiento, buen humedecimiento del sustrato, y permitan obtener revestimientos que muestren una buena adhesión sobre diferentes tipos de sustratos, por ejemplo: madera, plástico, piel, metal, material compuesto, cerámica, papel o sustrato mineral como vidrio.

Problema técnico

- 45 La presente invención tiene como objetivo proporcionar (met)acrilatos de uretano con grupos isocianato residuales que muestren alta estabilidad en el almacenamiento, buen humedecimiento del sustrato, y permitan obtener revestimientos que tengan una buena adhesión sobre diferentes tipos de sustratos, a saber: madera, plástico, piel, metal, material compuesto, cerámica, papel o sustrato mineral como vidrio.

Descripción general de la invención

A fin de vencer el problema técnico mencionado anteriormente, la presente invención proporciona:

- 50 Un (met)acrilato de uretano, que comprende grupos isocianato residuales, que se obtiene a partir de la reacción de:
- a) al menos un di- o poli-isocianato, y
 - b) al menos un éster de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo de al menos una cadena polimérica que comprende: al menos un grupo (met)acrilóilo, al menos un grupo hidroxilo libre y al menos una cadena polimérica,

en donde la relación equivalente de grupos OH a grupos NCO está comprendida de 0,05 : 1 a 0,66 : 1.

El valor de OH se expresa en mgKOH/g y el contenido de isocianato se expresa en % en peso. Ambos pueden medirse por técnicas analíticas estándar que se describen en la sección experimental de la presente solicitud de patente. Los grupos OH en mol/g pueden calcularse a partir del valor de OH dividiendo por 56.000 mg/mol. Los grupos NCO pueden calcularse a partir del contenido de NCO dividiendo por 4.200 g/mol. Ambas cantidades de grupos OH y grupos NCO se expresan en mol/g.

Otro aspecto de la invención es una composición de revestimiento curable por radiación que comprende al menos un (met)acrilato de uretano que comprende grupos isocianato residuales, que se obtiene a partir de la reacción de:

a) al menos un di- o poli-isocianato, y

b) al menos un éster de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo de al menos una cadena polimérica que comprende: al menos un grupo (met)acrilóilo, al menos un grupo hidroxilo libre y al menos una cadena polimérica,

en donde la relación equivalente de grupos OH a grupos NCO está comprendida de 0,05 : 1 a 0,66 : 1.

Otro aspecto de esta invención es un método para revestir la composición de revestimiento curable por radiación mencionada anteriormente que comprende una etapa de aplicar la composición de revestimiento curable por radiación que comprende un (met)acrilato de uretano con grupos isocianato residuales según la presente invención sobre un sustrato, y después una etapa de curar la composición de revestimiento curable por radiación sometiendo el sustrato revestido a la radiación apropiada.

Otro aspecto de la invención es un sustrato revestido obtenido con el método descrito anteriormente para revestir. El sustrato puede ser madera, plástico, piel, metal, material compuesto, cerámica, papel o sustrato mineral como vidrio.

Breve descripción de los dibujos

Se describirán ahora las realizaciones preferidas de la invención, a modo de ejemplos, con referencia a los dibujos acompañantes, en los que:

La Fig. 1 muestra una imagen de dos vidrios que están revestidos con una composición según el ejemplo 6 (lado izquierdo de la imagen llamada A) o bien con una composición según un ejemplo comparativo (lado derecho de la imagen llamada B).

Descripción de las realizaciones preferidas

La presente invención propone un (met)acrilato de uretano que comprende grupos isocianato residuales, que se obtiene a partir de la reacción de:

a) al menos un di- o poli-isocianato, y

b) al menos un éster de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo de al menos una cadena polimérica que comprende: al menos un grupo (met)acrilóilo, al menos un grupo hidroxilo libre y al menos una cadena polimérica,

en donde la relación equivalente de grupos OH a grupos NCO está comprendida de 0,05 : 1 a 0,66 : 1.

En el contexto de la presente invención, la relación equivalente hace referencia a la relación de los grupos OH del al menos un éster de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo de al menos una cadena polimérica b) a los grupos NCO del al menos un di- o poli-isocianato a), cuando se hacen reaccionar ambos componentes a) y b) para obtener el (met)acrilato de uretano con grupos isocianato residuales. Ello significa que las cantidades de componente a) y componente b) se seleccionan para proporcionar una relación equivalente de grupos OH a grupos NCO que está comprendida de 0,05 : 1 a 0,66 : 1.

Esta etapa se realiza en condiciones para obtener un (met)acrilato de uretano con grupos isocianato residuales. La expresión "grupos isocianato residuales" hace referencia a los grupos isocianato que permanecen en el (met)acrilato de uretano obtenido que no han reaccionado con grupos OH para formar un enlace uretano. En la reacción del grupo OH y el grupo isocianato, ambos se consumen y se forma un enlace uretano. Esta conversión da como resultado un (met)acrilato de uretano que está sustancialmente exento de grupos hidroxilo (OH) y lleva una cantidad básicamente igual de enlaces uretano que los grupos OH usados para su síntesis. Por lo tanto, para el (met)acrilato de uretano final, la cantidad de enlaces uretano es igual a los grupos OH usados para su síntesis, mientras que la cantidad de grupos isocianato es reducida por la cantidad de grupos OH. La relación de grupos isocianato a grupos uretano en el (met)acrilato de uretano con grupos isocianato residuales da como resultado:

$$(\text{grupos NCO} - \text{grupos OH}) / (\text{grupos OH}).$$

Esta relación refleja la conversión ideal, y no tiene en cuenta las posibles reacciones secundarias que podrían ocurrir al mismo tiempo (formación de alofanato, formación de urea, etc...). Como resultado, el (met)acrilato de uretano que

comprende grupos isocianato residuales está sustancialmente exento de grupos hidroxilo.

Según una realización preferida, la relación de grupos NCO a enlaces uretano del (met)acrilato de uretano obtenido está comprendida entre 1,6 y 20, preferiblemente entre 2 y 10, y más preferiblemente entre 3 y 9.

5 El (met)acrilato de uretano obtenido comprende grupos isocianato residuales, lo que significa que comprende por molécula de media al menos 0,6 grupos isocianato residuales y preferiblemente al menos 1 grupo isocianato residual. Según una realización, el (met)acrilato de uretano puede comprender de media entre 0,6 y 3 grupos isocianato residuales por molécula.

10 La relación equivalente de grupos OH a grupos NCO de los reaccionantes, que corresponden a los componentes a) y b), antes de la reacción, puede estar comprendida preferiblemente de 0,05:1 a 0,66:1 y más preferiblemente de 0,10:1 a 0,50:1, y lo más preferiblemente 0,10:1 a 0,33:1. Por regla general, la relación equivalente de grupos OH a grupos NCO representa la relación de la cantidad de sustancia de grupos OH en mol/gramo y la cantidad de sustancia de grupos NCO en mol/gramo, normalizada en uno para el grupo NCO.

15 El (met)acrilato de uretano muestra un contenido de NCO significativo. Según una realización, el (met)acrilato de uretano obtenido comprende de 3 a 18% en peso de contenido de NCO, preferiblemente de 4 a 15% en peso de contenido de NCO y más preferiblemente de 5 a 13% en peso de contenido de NCO en comparación con el peso total del (met)acrilato de uretano.

El (met)acrilato de uretano según la presente invención puede tener preferiblemente un peso molecular medio (Mn) que está comprendido entre 500 g.mol⁻¹ y 20.000 g.mol⁻¹ y más preferiblemente entre 1.000 g.mol⁻¹ y 10.000 g.mol⁻¹.

20 Según una realización, el (met)acrilato de uretano puede mostrar una viscosidad que está entre 10 mPa.s y 200.000 mPa.s, más preferiblemente entre 50 mPa.s y 150.000 mPa.s, y lo más preferiblemente entre 100 mPa.s y 100.000 mPa.s a una temperatura de 25°C. La viscosidad puede medirse por el método DIN EN ISO 3219.

25 El (met)acrilato de uretano incluye una o varias cadena(s) polimérica(s) que pueden ser ramificadas o no ramificadas. El (met)acrilato de uretano puede comprender al menos 1 cadena polimérica, al menos 2 cadenas poliméricas, al menos 3 cadenas poliméricas, al menos 4 cadenas poliméricas o al menos 5 cadenas poliméricas. Cuando está ramificado, el (met)acrilato de uretano puede comprender entre 2 y 5 cadenas poliméricas, preferiblemente entre 2 y 3 cadenas poliméricas. La al menos una cadena polimérica puede contener al menos 3 monómeros. Los monómeros pueden estar enlazados por enlaces que pueden seleccionarse del grupo que consiste en: éster, éter, amida, uretano, urea, carbono-carbono y cualesquiera mezclas de los mismos. Según una realización específica, la al menos una cadena polimérica se selecciona del grupo que consiste en: poliéter, poliéster, policarbonato, polisilicona y copolímero de polisilicona-poliéter.

30 Según una realización, el (met)acrilato de uretano puede comprender entre 1 y 5 grupos (met)acrilóilo, preferiblemente entre 1 y 4 grupos (met)acrilóilo, más preferiblemente entre 1 y 3 y lo más preferiblemente entre 1 y 2 grupos (met)acrilóilo. En particular, el componente b) puede comprender al menos 1 grupo (met)acrilóilo, al menos 2 grupos (met)acrilóilo, al menos 3 grupos (met)acrilóilo, al menos 4 grupos (met)acrilóilo o al menos 5 grupos (met)acrilóilo. Según una realización, el componente b) puede comprender menos que 5 grupos (met)acrilóilo, menos que 4 grupos (met)acrilóilo, menos que 3 grupos (met)acrilóilo o menos que 2 grupos (met)acrilóilo. Según una realización, el al menos un grupo (met)acrilóilo es preferiblemente un grupo (met)acrilóilo terminal y/o colgante, a saber, situado en el extremo de la al menos una cadena polimérica o colgante dentro de la cadena principal de la al menos una cadena polimérica, más preferiblemente situado en el extremo de la al menos una cadena polimérica.

40 El componente a) es al menos un di- o poli-isocianato. El componente a) hace referencia a un compuesto que contiene al menos dos grupos isocianato. Por regla general, el poliisocianato contiene no más que seis grupos isocianato, más preferiblemente no más que tres grupos isocianato. Los poliisocianatos pueden seleccionarse de uno o más poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, heterocíclicos bien conocidos en la técnica y mezclas de los mismos. Los ejemplos de poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos que pueden usarse son: 1,6-diisocianatohexano (diisocianato de hexametileno, HDI), 1,1'-metilenbis[4-isocianatociclohexano] (H12MDI), 5-isocianato-1-isocianatometil-1,3,3-trimetil-ciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI). Los ejemplos de poliisocianatos aromáticos que pueden usarse son 1,4-diisocianatobenceno (BDI), 2,4-diisocianatotolueno (diisocianato de tolueno (TDI)), 1,1'-metilenbis[4-isocianatobenceno] (MDI), diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), diisocianato de tolidina (TODI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI) y diisocianato de p-fenileno (PPDI). Otros ejemplos de isocianatos que pueden usarse en el contexto de la invención son diisocianato de trimetil-1,6-hexametileno, 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, las mezclas técnicas con 2,4-diisocianatodifenilmetano y también los homólogos superiores de los diisocianatos mencionados anteriormente, 2,4-diisocianatotolueno y mezclas técnicas de ellos con 2,6-diisocianatotolueno, así como el producto de copolimerización de isocianato de 3-isopropenil-a,a'-dimetilbencilo (TMI). Los poliisocianatos que contienen más que dos grupos isocianato son por ejemplo los derivados de diisocianatos mencionados anteriormente como biuret e isocianurato de 1,6-diisocianatohexano. Se prefieren los poliisocianatos, los más preferidos son los poliisocianatos alifáticos.

Según una realización específica, el componente a) se selecciona del grupo que consiste en diisocianurato de hexametileno (HDI), 5-isocianato-1-isocianatometil-1,3,3-trimetil-ciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI); 2,4-

diisocianatotolueno (diisocianato de tolueno (TDI)), sus homopolímeros que contienen isocianurato y cualesquiera mezclas de los mismos.

- 5 El componente b) es al menos un éster de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo de al menos una cadena polimérica que comprende: al menos un grupo (met)acrilóilo, al menos un grupo hidroxilo libre (grupo OH) y al menos una cadena polimérica. El componente b) es un polímero. En el contexto de la invención, el término "polímero" hace referencia a una secuencia de al menos 3 unidades monoméricas, que están unidas covalentemente al menos a una otra unidad monomérica u otro reaccionante. El (met)acrilato de uretano según la invención es un polímero también.

Según una realización específica, el componente b) puede cumplir preferiblemente los siguientes criterios, que corresponden a una definición proporcionada por la Agencia Química Europea (ECHA):

- 10 (1) Más del 50 por ciento del peso para esa sustancia consiste en moléculas poliméricas (véase la definición más adelante); y,
- (2) La cantidad de moléculas poliméricas que presentan el mismo peso molecular debe ser menos que 50 por ciento en peso de la sustancia.

- 15 Según una realización, el (met)acrilato de uretano según la presente invención puede cumplir preferiblemente los criterios (1) y (2) definidos anteriormente también.

- 20 El componente b) puede comprender preferiblemente de media entre 1 y 5 grupos (met)acrilóilo, preferiblemente entre 1 y 4 grupos (met)acrilóilo, más preferiblemente entre 1 y 3 y lo más preferiblemente entre 1 y 2 grupos (met)acrilóilo por molécula de componente b). En particular, el componente b) puede comprender al menos 1 grupo (met)acrilóilo, al menos 2 grupos (met)acrilóilo, al menos 3 grupos (met)acrilóilo, al menos 4 grupos (met)acrilóilo o al menos 5 grupos (met)acrilóilo. Según una realización, el componente b) puede comprender menos que 5 grupos (met)acrilóilo, menos que 4 grupos (met)acrilóilo, menos que 3 grupos (met)acrilóilo o menos que 2 grupos (met)acrilóilo. Según una realización, el al menos un grupo (met)acrilóilo es preferiblemente un grupo (met)acrilóilo terminal y/o colgante, a saber, situado en el extremo de la al menos una cadena polimérica o colgante dentro de la cadena principal de la al menos una cadena polimérica, más preferiblemente situado en el extremo de la al menos una cadena polimérica.

- 25 El componente b) incluye una o varias cadenas(s) polimérica(s) que pueden ser ramificadas o no ramificadas. El componente b) puede comprender al menos 1 cadena polimérica, al menos 2 cadenas poliméricas, al menos 3 cadenas poliméricas, al menos 4 cadenas poliméricas o al menos 5 cadenas poliméricas. Cuando está ramificado, el componente b) puede comprender entre 2 y 5 cadenas poliméricas, preferiblemente entre 2 y 3 cadenas poliméricas. La al menos una cadena polimérica puede contener al menos 3 monómeros. Los monómeros pueden estar enlazados por enlaces que pueden seleccionarse del grupo que consiste en: éster, éter, amida, uretano, urea, carbono-carbono y cualesquiera mezclas de los mismos. Según una realización específica, la al menos una cadena polimérica se selecciona del grupo que consiste en: poliéter, poliéster, policarbonato, polisilicona y copolímero de polisilicona-poliéter y cualesquiera mezclas de los mismos.
- 30

- 35 El componente b) puede incluir de media entre 1 y 5 grupos OH libres, preferiblemente entre 1 y 4 grupos OH libres, más preferiblemente entre 1 y 3 grupos OH libres y lo más preferiblemente entre 1 y 2 grupos OH libres por molécula de componente b). Según una realización preferida, el componente b) comprende de media un grupo OH libre por molécula de componente b). Los grupos OH pueden ser primarios, secundarios o terciarios. Preferiblemente los grupos OH son primarios o secundarios, y lo más preferiblemente son grupos OH primarios. El grupo OH puede estar colgando dentro de la cadena o ser un grupo terminal en el extremo de la al menos una cadena polimérica. En particular, el al menos un grupo hidroxilo libre es preferiblemente un grupo hidroxilo terminal, a saber, situado en el extremo de la cadena polimérica. Según una realización el componente b) puede estar posiblemente en una mezcla con otro compuesto que no tiene grupos OH libres.
- 40

- Según una realización específica, el componente b) puede comprender 3 cadenas poliméricas ramificadas en donde de media 2 de estas cadenas poliméricas comprenden al menos un grupo (met)acrilóilo por cadena polimérica, preferiblemente al menos un grupo (met)acrilóilo terminal por cadena polimérica, y una de las cadenas poliméricas comprende un grupo hidroxilo colgante, preferiblemente un grupo hidroxilo terminal libre.
- 45

- El componente b) puede seleccionarse preferiblemente del grupo que consiste en: acrilatos de silicona con funcionalidad hidroxilo, acrilatos de poliéter con funcionalidad hidroxilo, acrilatos de poliéster con funcionalidad hidroxilo, acrilatos de uretano con funcionalidad hidroxilo, acrilatos de epoxi con funcionalidad hidroxilo, así como copolímeros y cualesquiera mezclas de los mismos.
- 50

Según una realización específica, el componente b) puede seleccionarse preferiblemente del grupo que consiste en: los acrilatos de poliéter con funcionalidad hidroxilo, los acrilatos de poliéster con funcionalidad hidroxilo y cualesquiera mezclas de los mismos.

- 55 En particular, el componente b) puede mostrar preferiblemente un peso molecular medio que está comprendido entre 300 g.mol⁻¹ y 20.000 g.mol⁻¹, más preferiblemente entre 500 g.mol⁻¹ y 10.000 g.mol⁻¹.

El componente b) puede obtenerse preferiblemente a partir de la reacción de al menos un polímero que contiene hidroxilo que comprende al menos 2 grupos hidroxilo y al menos un ácido (met)acrílico. Los al menos 2 grupos hidroxilo pueden estar colgantes dentro de la cadena polimérica del polímero que contiene hidroxilo o bien pueden ser terminales, a saber, situados en el extremo de una cadena polimérica del al menos un polímero que contiene hidroxilo.

5 Según una realización, al menos un grupo hidroxilo del polímero que contiene hidroxilo es un grupo hidroxilo terminal.

La relación de ácido (met)acrílico y grupos OH puede elegirse preferiblemente de tal manera que después de la reacción entre el al menos un polímero que contiene hidroxilo y el al menos un ácido (met)acrílico, al menos una función hidroxilo permanece libre. El al menos un polímero que contiene hidroxilo puede ser ramificado o no ramificado, y puede comprender una o más cadenas poliméricas.

10 El al menos un polímero que contiene hidroxilo puede comprender al menos 2 grupos hidroxilo y preferiblemente al menos 3 grupos hidroxilo. Según una realización, el al menos un polímero que contiene hidroxilo puede comprender entre 2 y 6 grupos hidroxilo y preferiblemente entre 3 y 5 grupos hidroxilo. El al menos un polímero que contiene hidroxilo puede seleccionarse preferiblemente del grupo que consiste en siliconas con funcionalidad hidroxilo, poliésteres con funcionalidad hidroxilo, poliéteres con funcionalidad hidroxilo, uretanos con funcionalidad hidroxilo, así

15 como copolímeros y mezclas de los mismos. Según una realización preferida, el al menos un polímero que contiene hidroxilo se selecciona del grupo que consiste en: los poliésteres con funcionalidad hidroxilo y los poliéteres con funcionalidad hidroxilo. En particular, el al menos un polímero que contiene hidroxilo puede mostrar un peso molecular medio comprendido entre 200 g.mol^{-1} y $20.000 \text{ g.mol}^{-1}$ y más preferiblemente entre 400 g.mol^{-1} y $10.000 \text{ g.mol}^{-1}$.

20 El al menos un ácido (met)acrílico puede seleccionarse preferiblemente del grupo que consiste en: ácido acrílico, ácido metacrílico y autocondensados de ambos.

Pueden usarse diferentes tipos de reacciones para obtener el componente b), que incluyen reacciones de esterificación, reacciones de apertura de anillo y reacciones de uretanización. Se prefieren las reacciones de esterificación, que se realizan en condiciones para obtener un éster de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo de al menos una cadena polimérica que comprende: al menos un grupo (met)acrilóilo, al menos un grupo hidroxilo

25 libre y al menos una cadena polimérica. Ello significa que el polímero que contiene hidroxilo se esterifica parcialmente con el ácido (met)acrílico, y que al menos un grupo hidroxilo permanece libre al final de la reacción. La reacción se lleva a cabo preferiblemente por destilación azeotrópica a una temperatura comprendida entre 100°C y 130°C , y preferiblemente entre 110°C y 120°C . La reacción para preparar el componente b) puede incluir opcionalmente al menos un inhibidor. En particular, el al menos un inhibidor puede seleccionarse del grupo que consiste en: fenoles,

30 cresoles y/o hidroquinonas, quinonas y/o fenotiazinas y cualesquiera mezclas de los mismos. Se prefieren las hidroquinonas y las quinonas.

Según una realización específica de la invención, el (met)acrilato de uretano que comprende grupos isocianato residuales puede obtenerse a partir de la reacción de:

a) al menos un di- o poli-isocianato,

35 b) al menos un éster de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo de al menos una cadena polimérica que comprende: al menos un grupo (met)acrilóilo, al menos un grupo hidroxilo libre y al menos una cadena polimérica, y

c) al menos un alcohol monohidroxilado, que no es un polímero, que contiene al menos un grupo (met)acrilóilo,

en donde la relación equivalente de grupos OH a grupos NCO está comprendida de 0,05 : 1 a 0,66 : 1.

40 En este caso, los grupos OH hacen referencia a la suma de los grupos OH del al menos un éster de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo de al menos una cadena polimérica b) y el al menos un alcohol monohidroxilado que contiene al menos un grupo (met)acrilóilo c). Los grupos NCO son los que provienen del al menos un di- o poli-isocianato a). Por tanto, en otras palabras, ello significa que según esta realización de la invención:

45 – la relación equivalente de grupos OH del al menos un éster de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo de al menos una cadena polimérica b) y el al menos un alcohol monohidroxilado que contiene al menos un grupo (met)acrilóilo c) a grupos NCO del al menos un di- o poli-isocianato a) está comprendida de 0,05 : 1 a 0,66 : 1 y

50 – la relación equivalente de grupos OH del al menos un éster de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo de al menos una cadena polimérica b) a grupos NCO del al menos un di- o poli-isocianato a) está comprendida de 0,05 : 1 a 0,66 : 1, como se definió anteriormente.

El componente c) es al menos un alcohol monohidroxilado que contiene al menos un grupo (met)acrilóilo que no es un polímero. El al menos un alcohol monohidroxilado que contiene al menos un grupo (met)acrilóilo c) es preferiblemente un monómero. Según una realización, el componente c) tiene una relación de grupos OH a enlaces dobles que está entre 1:0,5 y 1:4, preferiblemente entre 1:0,75 y 1:3, y más preferiblemente entre 1:0,9 y 1:2.

El componente c) puede seleccionarse preferiblemente en el grupo que consiste en: acrilato de hidroxietilo (HEA), acrilato de hidroxipropilo (HPA), metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxibutilo, acrilato-metacrilato de glicerina, acrilato de cardura y cualesquiera mezclas de los mismos. En particular, el componente c) puede seleccionarse del grupo que consiste en: acrilato de hidroxietilo (HEA), metacrilato de hidroxietilo y cualesquiera mezclas de los mismos.

Según una realización específica, la relación de cantidad en % en peso de componente b) a componente c) está entre 10:90 y 100:0, preferiblemente está entre 25:75 y 100:0 y más preferiblemente está entre 50:50 y 90:10.

Según una realización específica de la invención, el (met)acrilato de uretano que comprende grupos isocianato residuales puede obtenerse a partir de la reacción de:

a) al menos un di- o poli-isocianato,

b) al menos un éster de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo de al menos una cadena polimérica que comprende: al menos un grupo (met)acriloilo, al menos un grupo hidroxilo libre y al menos una cadena polimérica, y

d) al menos un compuesto de poliol que no comprende grupo (met)acriloilo,

en donde la relación equivalente de grupos OH del componente b) a grupos NCO del componente a) está comprendida de 0,05 : 1 a 0,66 : 1.

El componente d) es al menos un compuesto de poliol que no incluye ningún grupo (met)acriloilo. El componente d) comprende al menos 2 grupos hidroxilo. Los compuestos d) preferiblemente no incluyen ningún enlace doble entre 2 átomos de carbono (C=C). Preferiblemente, el al menos un componente d) se selecciona del grupo que consiste en: etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol hexanodiol, policaprolactona diol, ciclohexanodimetanol, 2-etilhexan-1,3-diol, y cualesquiera mezclas de los mismos. En este caso, cuando el (met)acrilato de uretano se obtiene a partir de la reacción de al menos un componente d) también, la relación equivalente de grupos OH a grupos NCO, que está comprendida de 0,05 : 1 a 0,66 : 1, no incluye los grupos OH del componente d) sino solo los del componente b).

Según una realización, el (met)acrilato de uretano que comprende grupos isocianato residuales puede obtenerse a partir de la reacción de al menos un componente a), al menos un componente b), al menos un componente c) y al menos un componente d). En este caso, la relación equivalente de grupos OH a grupos NCO, que está comprendida de 0,05 : 1 a 0,66 : 1, no incluye los grupos OH del componente d) sino solo los del componente b) y el componente c).

El (met)acrilato de uretano que comprende grupos isocianato residuales de la presente invención puede obtenerse por un procedimiento que comprende la etapa de:

1) Hacer reaccionar al menos un di- o poli-isocianato a) con al menos un éster de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo de al menos una cadena polimérica b) que comprende: al menos un grupo (met)acriloilo, al menos un grupo hidroxilo libre y al menos una cadena polimérica.

Esta etapa se realiza en condiciones para obtener un (met)acrilato de uretano con grupos isocianato residuales. La relación de grupos NCO a enlaces uretano del (met)acrilato de uretano obtenido está comprendida entre 1,6 y 20, preferiblemente entre 2 y 10, y más preferiblemente entre 3 y 9. De lo mismo, las cantidades de los reaccionantes (que corresponden al componente a) y componente b)) se seleccionan para proporcionar una relación equivalente de grupos OH a grupos NCO que está comprendida de 0,05 : 1 a 0,66 : 1.

Según una realización, el procedimiento para preparar el (met)acrilato de uretano según la invención comprende además mezclar un inhibidor en la etapa 1). Los inhibidores adecuados pueden ser por ejemplo: fenoles, cresoles, hidroquinonas, quinonas y/o fenotiazinas, y cualesquiera mezclas de los mismos. Se prefieren cresoles y fenotiazinas. La temperatura de reacción está comprendida entre 30°C y 120°C, y más preferiblemente entre 50°C y 90°C.

La etapa 1) del procedimiento para preparar el (met)acrilato de uretano puede incluir opcionalmente hacer reaccionar un alcohol monohidroxilado, que no es un polímero, que contiene al menos un grupo (met)acriloilo c) como se definió anteriormente.

La etapa 1) del procedimiento para preparar el (met)acrilato de uretano puede incluir opcionalmente hacer reaccionar al menos un compuesto de poliol que no comprende grupo (met)acriloilo d) como se definió anteriormente.

La presente invención también hace referencia a una composición de revestimiento curable por radiación que comprende al menos un (met)acrilato de uretano que comprende grupos isocianato residuales, que se obtiene a partir de la reacción de:

a) al menos un di- o poli-isocianato, y

b) al menos un éster de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo de al menos una cadena polimérica que comprende: al menos un grupo (met)acrilóilo, al menos un grupo hidroxilo libre y al menos una cadena polimérica,

en donde la relación equivalente de grupos OH a grupos NCO está comprendida de 0,05 : 1 a 0,66 : 1.

- 5 Según una realización específica, la composición de revestimiento curable por radiación puede comprender al menos un (met)acrilato de uretano que comprende grupos isocianato residuales, que se obtiene a partir de la reacción de al menos un componente c) y/o al menos un componente d) como se definieron anteriormente, además del al menos un componente a) y el al menos un componente b).

La expresión "composición de revestimiento curable por radiación" representa una composición que puede curarse bajo la exposición a radiación y que forma un revestimiento después de la etapa de curado.

- 10 La composición de revestimiento curable por radiación puede comprender opcionalmente al menos un fotoiniciador. El al menos un fotoiniciador debe proporcionar preferiblemente un efecto de tacto seco, lo que significa que la composición de revestimiento curable por radiación está reticulada profundamente después de la etapa de curado.

- 15 El al menos un fotoiniciador puede seleccionarse preferiblemente del grupo que consiste en α -hidroxicetonas, α -aminocetonas, bencildimetil-cetales, acilfosfinas, derivados de benzofenona, tioxantonas y mezclas de estos, y más preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en α -hidroxicetonas, benzofenona, acilfosfinas y cualesquiera mezclas de las mismas, y lo más preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en hidroxicetonas, acilfosfinas y cualesquiera mezclas de las mismas. En particular, la composición de revestimiento curable por radiación puede comprender de 0% en peso a 10% en peso de fotoiniciador en comparación con el peso total de la composición de revestimiento curable por radiación.

- 20 La composición de revestimiento curable por radiación puede incluir opcionalmente al menos un disolvente en una cantidad de 0% en peso a 70% en peso en comparación con el peso total de la composición de revestimiento curable por radiación. Los disolventes que son adecuados para el uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, el éter monometílico de dietilenglicol (DOWANOL®DM), éter monometílico de dipropilenglicol (DOWANOL®DPM), ésteres dimetílicos o ésteres diisobutílicos de los ácidos adípico, glutárico, succínico o ftálico y sus mezclas, el 3-etoxipropionato de etilo (Ektapro®EEP, Eastman), el diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (Kodaflex®TXBI, Eastman), carbonato de etileno y carbonato de propileno, diacetato de propilenglicol (DOWANOL®PGDA), éter dimetílico de dipropilenglicol (PROGLYDE®DMM), lactato de etilo, acetato de butilo, metilisobutilcetona (MIBK) y cualesquiera mezclas de los mismos.
- 25

- 30 La composición de revestimiento curable por radiación puede incluir opcionalmente además al menos una resina curable por radiación diferente del (met)acrilato de uretano según la presente invención. Según una realización específica, la al menos una resina curable por radiación puede seleccionarse del grupo que consiste en: acrilatos de uretano, acrilatos de epoxi, acrilatos de amino, acrilatos de éster, acrilato de silicona y cualesquiera mezclas de los mismos. La cantidad de la al menos una resina curable por radiación puede estar comprendida preferiblemente de 0% en peso a 70% en peso en comparación con el peso total de la composición de revestimiento curable por radiación.

- 35 La composición de revestimiento curable por radiación según la invención puede comprender opcionalmente al menos una resina inerte, que no toma parte en la reacción de polimerización, como las descritas en p.ej. los documentos WO2002/38688, WO2005/085369, EP1411077 y US5919834. Los ejemplos de tales resinas inertes opcionales incluyen típicamente hidrocarburos (tales como resinas de hidrocarburos basadas en estireno), polímeros de estireno y alcohol alílico, poliésteres, polímeros de estireno y anhídrido maleico y hemiésteres de los mismos, resinas de (poli)uretano, resinas de poli(etileno-acetato de vinilo), resinas de poli(cloruro de vinilo), poliésteres, poliésteres clorados, poli(vinilbutiraldehído), poli(ftalato de dialilo), resinas de poliolefinas cloradas y/o resinas de cetona. Preferiblemente, la al menos una resina inerte no contiene ningún grupo hidroxilo.
- 40

- Según una realización, la composición de revestimiento curable por radiación puede comprender además al menos un aditivo seleccionado en el grupo que consiste en modificadores de la reología, agentes de nivelación, agentes humectantes, aditivos de deslizamiento, estabilizantes, agentes antiespuma, alcoxisilanos, agentes promotores de la adhesión, agua y cualesquiera mezclas de los mismos.
- 45

- La composición de revestimiento curable por radiación puede comprender opcionalmente al menos un monómero, conocido ampliamente también como diluyente reactivo. Cuando es (met)acrilado, el al menos un monómero puede seleccionarse del grupo que consiste en los monómeros (met)acrilados que pueden ser monómeros de (met)acrilato monofuncionales, difuncionales, o trifuncionales, tetrafuncionales, pentafuncionales o hexafuncionales. Los ejemplos representativos de tales monómeros incluyen, pero no se limitan a: monómero de acrilato con función ácido carboxílico tal como acrilato de 2-carboxietilo, ácido (met)acrílico, di(met)acrilato de etilenglicol, ésteres de di(met)acrilato de bisfenol A etoxilados, di(met)acrilato de isosorbida, isocianurato tri(met)acrilato de tris(2-hidroxietilo) así como el di(met)acrilato, ésteres de alquilo (tales como isobornilo, isodecilo, isobutilo, n-butilo, t-butilo, metilo, etilo, tetrahidrofurfurilo, ciclohexilo, n-hexilo, iso-octilo, 2-etilhexilo, n-laurilo, octilo o decilo) o de hidroxialquilo (tales como 2-hidroxietilo e hidroxipropilo) de ácido acrílico o ácido metacrílico, (met)acrilato de fenoxietilo, mono(met)acrilato de etoxilato de nonilfenol, (met)acrilato de 2-(-2-etoxietoxi)etilo, (met)acrilato de 2-butoxietilo, di(met)acrilato y tri(met)acrilato de butilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de hexanodiol etoxilado y/o
- 50
- 55

- propoxilado, di(met)acrilato de triclodecano, di(met)acrilato de triclodecanometanol, di(met)acrilato y tri(met)acrilato y tetra(met)acrilato de pentaeritritol y los derivados etoxilados y/o propoxilados de los mismos, di(met)acrilato de propilenglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol etoxilado y/o propoxilado, di(met)acrilato de hexametilenglicol, 4,4'-bis(2-acriloiloxietoxi)difenilpropano, tri(met)acrilato de di- o trimetilolpropano y los derivados etoxilados y/o propoxilados de los mismos, (met)acrilato de éter fenilglicídico, los (met)acrilatos obtenidos a partir de la esterificación con ácido (met)acrílico de éteres glicídicos alifáticos. La composición de revestimiento curable por radiación puede comprender preferiblemente de 0% en peso a 70% en peso de monómero en comparación con el peso total de la composición de revestimiento curable por radiación.
- La composición de revestimiento curable por radiación puede comprender opcionalmente al menos un pigmento y/o al menos un agente matificante.
- El al menos un pigmento puede ser un pigmento inorgánico y seleccionarse del grupo que consiste en: óxido de titanio, óxido de cinc, óxido de antimonio, carbonato de calcio, sílice de pirólisis, óxido de aluminio y cualquier mezcla de los mismos. Según una realización, el al menos un pigmento puede ser un pigmento orgánico y seleccionarse del grupo que consiste en: pigmentos colorantes ácidos y básicos, diazopigmentos, monoazopigmento, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de quinacridona y cualesquiera mezclas de los mismos.
- El al menos un agente matificante puede ser preferiblemente un agente matificante inorgánico, en particular un agente matificante de óxido inorgánico. Los agentes matificantes preferidos se seleccionan del grupo que consiste en: SiO₂, Al₂O₃, AlPO₄, MgO, TiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃ y mezclas de los mismos. Los óxidos pueden estar en diversas formas, que incluyen gelificada, precipitada, pirolizada, coloidal, etc. Los óxidos inorgánicos también pueden incluir minerales naturales, minerales procesados/activados, montmorillonita, atapulgita, bentonita, diatomita, arena de cuarzo, piedra caliza, caolín, arcilla de bola, talco, pirofilita, perlita, silicato de sodio, silicato de sodio y aluminio, silicato de magnesio, silicato de magnesio y aluminio, hidrogel de sílice, gel de sílice, sílice de pirólisis, sílice precipitada, sílice dialítica, zeolita de alúmina, tamices moleculares, tierra de diatomeas, sílice de fase inversa, arcilla blanqueante y cualesquiera mezclas de los mismos.
- Otro aspecto de la invención es un método para revestir una composición de revestimiento curable por radiación como se describió anteriormente que comprende la etapa de aplicar la composición de revestimiento curable por radiación sobre un sustrato y después la etapa de curar la composición de revestimiento curable por radiación sometiendo el sustrato revestido a la radiación. La etapa de curado se lleva a cabo hasta que la composición de revestimiento curable por radiación forma un revestimiento sobre el sustrato. La radiación es preferiblemente la radiación actínica.
- Pueden usarse diversos tipos de radiación actínica, tales como radiación ultravioleta (UV), radiación gamma y haz de electrones. Un medio preferido de curado por radiación es la radiación ultravioleta. Puede emplearse como fuente de radiación cualquier fuente de luz ultravioleta, siempre y cuando parte de la luz emitida pueda ser absorbida por el fotoiniciador (sistema). Según una realización, las radiaciones UV son radiaciones UV-A, UV-B, UV-C y/o UV-V. La fuente de luz UV puede seleccionarse preferiblemente del grupo que consiste en lámparas de galio de alta o baja presión, lámparas de mercurio, un tubo de cátodo frío, lámpara de xenón, una luz negra, un LED de UV, un láser de UV y una luz de flash.
- El sustrato puede seleccionarse del grupo que consiste en: madera, plástico, piel, metal, material compuesto, cerámica, papel o sustrato mineral como vidrio. La composición de revestimiento curable por radiación según la presente invención permite obtener revestimientos con propiedades satisfactorias sobre cualquier tipo de sustrato. La presente invención también se refiere a un sustrato revestido obtenido por el método para revestir descrito anteriormente.
- Otro aspecto de la invención es el uso del (met)acrilato de uretano que comprende grupos isocianato residuales o la composición de revestimiento curable por radiación que comprende el (met)acrilato de uretano que comprende grupos isocianato residuales para aplicación de curado dual, por ejemplo, para preparar películas post-formables.
- El (met)acrilato de uretano según la presente invención o la composición de revestimiento curable por radiación que comprende el (met)acrilato de uretano que comprende grupos isocianato residuales también puede usarse para revestimiento conformacional o como promotor de la adhesión.
- Todas las realizaciones mencionadas anteriormente pueden implementarse individualmente o pueden combinarse dentro de lo razonable.
- La invención se describe adicionalmente ahora en más detalles en los siguientes ejemplos, que de ninguna manera pretenden limitar la invención o sus aplicaciones.

Datos experimentales

El análisis se hizo según los siguientes estándares:

- ISO 10283 para el contenido de NCO;

- DIN 53240 T2 para el valor de hidroxilo, y
- DIN EN ISO 3219 para la viscosidad, a 25°C.

Lista de materiales:

5 El agente de taponación de poli-bloque-silicona-poliéter parcialmente acrilado es un copolímero de tribloques que consiste en un bloque de polidimetilsiloxano central y dos bloques de polietilenglicol colgantes, que está parcialmente acrilado. El compuesto está disponible en el mercado bajo el nombre comercial EBECRYL® 350 de la compañía Allnex.

El policarbonato es el producto de reacción de éster dimetilico de ácido carbónico con 3-metil-1,5-pentanodiol. Está disponible en el mercado bajo el nombre comercial Desmophen® C2716 de la compañía Covestro.

10 Polyether V657® es un trimetilolpropano etoxilado con un grado de etoxilación medio de 12. El poliéter está disponible en el mercado bajo el nombre comercial Polyether V657® de la compañía Covestro.

Desmophen® 1990 es un trimetilolpropano etoxilado y propoxilado mixto con un grado de etoxilación medio de 4. Este poliéter está disponible en el mercado bajo el nombre comercial Desmophen® 1990 de la compañía Covestro.

15 El homopolímero de diisocianato de hexametileno (HDI) (Desmodur® N3600 o Desmodur® N3300), el diisocianato de isoforona (IPDI) y el diisocianato de tolueno (TDI) están disponibles en el mercado en la compañía Covestro.

El ácido adípico, butanodiol, fenotiazina, ácido paratoluenosulfónico, hidroquinona, tolueno están disponibles en el mercado en Sigma-Aldrich Co. LLC.

Ejemplo 1: Síntesis de un poliéster con funcionalidad hidroxilo:

20 En un matraz equipado con un Dean Stark, una columna, un condensador y entrada y salida de gases se pusieron 550 g de butanodiol y 650 g de ácido adípico. Se aseguró un ligero flujo de nitrógeno a la vez que se calentó la mezcla hasta 200 °C. El agua se retiró continuamente de la mezcla de reacción hasta que se alcanzó un valor de OH de 168 mg KOH/g. El producto final es un sólido ceroso a temperatura ambiente y es un líquido incoloro cuando se calienta hasta 60 °C.

Ejemplo 2: Síntesis de acrilato de poliéster con funcionalidad hidroxilo:

25 En un matraz equipado con un Dean Stark, un condensador y entrada y salida de gases se pusieron 1.100 gramos del poliéster con funcionalidad hidroxilo del ejemplo 1, 125 gramos de ácido acrílico, 800 gramos de tolueno, así como 1,1 gramos de hidroquinona y 10,2 gramos de ácido paratoluenosulfónico. Se aseguró un flujo de aire moderado y se calentó la reacción hasta 117°C, y el agua se retiró continuamente por destilación. Durante la reacción la temperatura de la masa se elevó hasta 122 °C. Se tomaron muestras y se determinó el valor ácido. Después de alcanzar un valor ácido de 5, se añadieron 30 gramos de metacrilato de glicidilo y se retiró el tolueno. Se obtuvo un sólido ceroso con un valor de OH de 82 mgKOH/g.

Ejemplo 3: Síntesis de acrilato de policarbonato con funcionalidad hidroxilo:

35 En un matraz equipado con un Dean Stark, un condensador y entrada y salida de gases se pusieron 1.100 gramos de Desmophen® C 2716, 128 gramos de ácido acrílico, 800 gramos de tolueno, así como 1,1 gramos de hidroquinona y 10,2 gramos de ácido paratoluenosulfónico. Se aseguró un flujo de aire moderado y se calentó la reacción hasta 115 °C, y el agua se retiró continuamente por destilación. Durante la reacción la temperatura de la masa se elevó hasta 122 °C. Se tomaron muestras y se determinó el valor ácido. Después de alcanzar un valor ácido de 5, se añadieron 30 gramos de metacrilato de glicidilo y se retiró el tolueno. Se obtuvo un líquido incoloro con una viscosidad de 982 mPa.s y un valor de OH de 92 mgKOH.

40 Ejemplo 4: Síntesis de acrilato de poliéter con funcionalidad hidroxilo:

45 En un matraz equipado con un Dean Stark, un condensador y entrada y salida de gases se pusieron 543,8 gramos de Polyether V657®, 135,4 gramos de Desmophen® 1990, 194 gramos de ácido acrílico, 585 gramos de tolueno, así como 2,5 gramos de hidroquinona y 4,8 gramos de ácido paratoluenosulfónico. Se aseguró un flujo de aire moderado y se calentó la reacción hasta 110 °C. Durante la reacción la temperatura de la masa se elevó hasta 120 °C y el agua se retiró continuamente por destilación. Se tomaron muestras y se determinó el valor ácido. Después de alcanzar un valor ácido de 5, se añadieron 30 gramos de metacrilato de glicidilo y se retiró el tolueno. Se obtuvo un líquido ligeramente amarillo con una viscosidad de 192 mPa.s y un valor de OH de 84 mgKOH/g.

Ejemplo 5: Acrilato de poliéter con funcionalidad hidroxilo:

50 En un matraz equipado con un Dean Stark, un condensador y entrada y salida de gases se pusieron 1.091 g de Polyether V657®, 241 g de ácido acrílico, 585 g de tolueno, así como 4,0 g de hidroquinona y 8,22 g de ácido paratoluenosulfónico. Se aseguró un flujo de aire moderado y se calentó la reacción hasta 110 °C, y el agua se retiró

continuamente por destilación. Durante la reacción la temperatura de la masa se elevó hasta 116 °C. Se tomaron muestras y se determinó el valor ácido. Después de alcanzar un valor ácido de 5, se añadieron 30 gramos de metacrilato de glicidilo y se retiró el tolueno. Se obtuvo un líquido ligeramente amarillo con una viscosidad de 213 mPa.s y un valor de OH de 75 mgKOH/g.

5 Ejemplos 6-15: (Met)acrilato de uretano según la presente invención

Se prepararon (met)acrilatos de uretano que comprendían grupos isocianato residuales según la presente invención partiendo de uno del componente b) preparado según los ejemplos 2 a 5. Asimismo, además de los ejemplos 2 a 5, se ha usado como componente b) también un poli-bloque-silicona-poliéter parcialmente acrilado (disponible en el mercado bajo el nombre de Ebecryl® 350, de Allnex).

10 Los ejemplos 2 a 5 y Ebecryl® 350 se han hecho reaccionar cada uno con al menos un diisocianato seleccionado del grupo que consiste en: homopolímero de diisocianato de hexametileno (HDI) (Desmodur® N3600 o Desmodur® N3300, disponibles en Allnex), diisocianato de isoforona (IPDI) y diisocianato de tolueno (TDI).

Los ejemplos 7, 12 y 13 se han obtenido a partir de la reacción adicional de un componente c), que es acrilato de 2-hidroxietilo (HEA).

15 El ejemplo comparativo se ha obtenido a partir de la reacción de homopolímero de HDI (Desmodur® N3600) y HEA.

Los ejemplos 6 a 15 y el ejemplo comparativo se han preparado según el siguiente procedimiento:

20 La reacción para producir (met)acrilatos de uretano que comprenden grupos isocianato residuales según los ejemplos 6-15 se llevó a cabo en un matraz equipado con un agitador mecánico, un condensador y entrada y salida de gases. Cada reacción, ejemplos 6-15, así como el ejemplo comparativo, fue estabilizada añadiendo 100 ppm de fenotiazina. Los reaccionantes se han mezclado en atmósfera de aire a temperatura ambiente, después se han calentado hasta 60 °C y se han mantenido durante 18 horas. La viscosidad y el contenido de NCO del acrilato de uretano obtenido se describen en la tabla 1. Los ejemplos 6 a 15 muestran todos una viscosidad satisfactoria, a la vez que presentan un % en peso de NCO alto.

Tabla 1:

	Desmodur® N 3300	Desmodur® N 3600	IPDI	TDI	Ebecryl® 350	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	HEA	Relación		Viscosidad	NCO	Relación de grupos NCO a enlaces uretano
	(gramos)	(gramos)	(gramos)	(gramos)	(gramos)	(gramos)	(gramos)	(gramos)	(gramos)	(gramos)	NCO	OH	mPa.s, 25°C	% en peso	
Ej. 6		65,3				34,7					1	0,14	5.981	14,5	6,04
Ej. 7		78,9				11,6				9,5	1	0,23	8.026	13,95	3,37
Ej. 8		67,1					32,9				1	0,15	13.383	12,48	5,80
Ej. 9		63,4			36,6						1	0,17	4.682	6,62	4,77
Ej. 10		63						37			1	0,16	12.800	8,85	5,22
Ej. 11	67							33			1	0,16	5.401	12,52	5,41
Ej. 12	74,55							14		11,45	1	0,31	11.029	11,62	2,18
Ej. 13	72,16							27,27		5,57	1	0,25	6.843	12,53	3,04
Ej. 14			52,94						47,06		1	0,15	186	17,66	5,75
Ej. 15				53,1					46,84		1	0,12	84	14,61	7,68
Ejemplo comparativo	-	88,72								10,73	1	0,19	3.932	15,10	4,26

Aplicación en vidrio:

5 Las composiciones del ejemplo 6 y del ejemplo comparativo se aplicaron ambas sobre vidrio con una racleta de 150 μm , dando como resultado el mismo espesor. Después de 24 horas, ambas composiciones se han curado por exposición a haz de electrones. La Fig. 1 muestra imágenes de ambos vidrios que están revestidos con una composición del ejemplo 6 o bien con una composición del ejemplo comparativo. El vidrio situado en el lado izquierdo de la imagen (lado A) corresponde al revestido con una composición del ejemplo comparativo, mientras que el situado en el lado derecho (lado B) corresponde al revestido con una composición del ejemplo 6. Sorprendentemente, después de un almacenamiento durante un día, el ejemplo comparativo mostró una retracción significativa de la superficie, mientras que el ejemplo 6 según la presente invención tenía aún una buena apariencia.

10

REIVINDICACIONES

1. Un (met)acrilato de uretano que comprende grupos isocianato residuales, que se obtiene a partir de la reacción de:
 - a) al menos un di- o poli-isocianato, y
 - b) al menos un éster de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo de al menos una cadena polimérica que comprende: al menos un grupo (met)acrilóilo, al menos un grupo hidroxilo libre y al menos una cadena polimérica,
 en donde la relación equivalente de grupos OH a grupos NCO es 0,05:1 a 0,66:1.
2. El (met)acrilato de uretano según la reivindicación 1, en donde la relación de grupos NCO a enlaces uretano está entre 1,6 y 20.
3. El (met)acrilato de uretano según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el contenido de NCO está comprendido de 3% en peso a 18% en peso en comparación con el peso total del (met)acrilato de uretano.
4. El (met)acrilato de uretano según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene un peso molecular medio que está entre 500 g.mol^{-1} y $20.000 \text{ g.mol}^{-1}$.
5. El (met)acrilato de uretano según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el al menos un éster de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo de al menos una cadena polimérica b) comprende de 1 a 5 grupos (met)acrilóilo por molécula.
6. El (met)acrilato de uretano según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el al menos un éster de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo de al menos una cadena polimérica b) comprende al menos de 1 a 5 grupos OH libres por molécula.
7. El (met)acrilato de uretano según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la al menos una cadena polimérica del al menos un éster de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo de al menos una cadena polimérica b) se selecciona del grupo que consiste en: poliéter, poliéster, policarbonato, polisilicona, copolímero de polisilicona-poliéter y cualesquiera mezclas de los mismos.
8. El (met)acrilato de uretano según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el al menos un éster de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo de al menos una cadena polimérica b) se selecciona del grupo que consiste en: acrilatos de silicona con funcionalidad hidroxilo, acrilatos de poliéter con funcionalidad hidroxilo, acrilatos de poliéster con funcionalidad hidroxilo, acrilatos de uretano con funcionalidad hidroxilo, acrilatos de epoxi con funcionalidad hidroxilo, así como copolímeros y cualesquiera mezclas de los mismos.
9. El (met)acrilato de uretano según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el al menos un di- o poli-isocianato se selecciona del grupo que consiste en: diisocianurato de hexametileno (HDI), 5-isocianato-1-isocianatometil-1,3,3-trimetil-ciclohexano (diisocianato de isoforona (IPDI), 2,4-diisocianatotolueno (diisocianato de tolueno (TDI)), los homopolímeros que contienen isocianurato de los mismos y cualesquiera mezclas de los mismos.
10. El (met)acrilato de uretano según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que se obtiene a partir de la reacción adicional de:
 - c) al menos un alcohol monohidroxilado, que no es un polímero, que contiene al menos un grupo (met)acrilóilo, y en donde la relación equivalente de grupos OH del al menos un éster de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo de al menos una cadena polimérica b) y el al menos un alcohol monohidroxilado, que no es un polímero, que contiene al menos un grupo (met)acrilóilo c) a grupos NCO del al menos un di- o poli-isocianato a) es 0,05:1 a 0,66:1.
11. El (met)acrilato de uretano según la reivindicación 10, en donde el alcohol monohidroxilado c) se selecciona del grupo que consiste en acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilmetilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxibutilo, acrilato-metacrilato de glicerina, acrilato de cardura y cualesquiera mezclas de los mismos.
12. Un procedimiento para preparar un (met)acrilato de uretano según una cualquiera de las reivindicaciones, que comprende la etapa de:
 - 1) Hacer reaccionar al menos un di- o poli-isocianato a) con al menos un éster de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo de al menos una cadena polimérica b) que comprende: al menos un grupo (met)acrilóilo, al menos un grupo hidroxilo libre y al menos una cadena polimérica, en donde la relación equivalente de grupos OH a grupos NCO es 0,05:1 a 0,66:1.
13. El procedimiento para preparar un (met)acrilato de uretano según la reivindicación 12, en donde la etapa 1) incluye además hacer reaccionar un alcohol monohidroxilado, que no es un polímero, que contiene al menos un grupo (met)acrilóilo c), en donde la relación equivalente de grupos OH del al menos un éster de ácido (met)acrílico con

funcionalidad hidroxilo de al menos una cadena polimérica b) y el al menos un alcohol monohidroxilado, que no es un polímero, que contiene al menos un grupo (met)acrilato c) a grupos NCO del al menos un di- o poli-isocianato a) es 0,05:1 a 0,66:1.

5 14. Una composición de revestimiento curable por radiación, que comprende el (met)acrilato de uretano según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

15. Un método para revestir una composición de revestimiento curable por radiación según la reivindicación 14 sobre un sustrato, que comprende la etapa de aplicar la composición de revestimiento curable por radiación sobre un sustrato y después una etapa de curar la composición de revestimiento curable por radiación sometiendo el sustrato revestido a la radiación.

10 16. El método para revestir según la reivindicación 15, en donde el sustrato se selecciona del grupo que consiste en: madera, plástico, piel, metal, material compuesto, cerámica, papel y sustrato mineral como vidrio.

17. Un sustrato revestido que se obtiene según el método para revestir de la reivindicación 15 o la reivindicación 16.

15 18. Uso del (met)acrilato de uretano según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 o la composición de revestimiento curable por radiación según la reivindicación 14 para aplicación de curado dual, para revestimiento conformacional o como promotor de la adhesión.

Fig. 1

