



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 301**

51 Int. Cl.:

C08G 18/78 (2006.01)

C08G 18/81 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08014258 .1**

96 Fecha de presentación : **09.08.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2031005**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.03.2009**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de alofanatos de baja viscosidad con grupos actínicamente curables.**

30 Prioridad: **25.08.2007 DE 10 2007 040 240**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.05.2011

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.
51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es: **Ludewig, Michael;
Fischer, Wolfgang y
Kuczewski, Helmut**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

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 preparación de alofanatos de baja viscosidad con grupos actínicamente curables

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de productos de reacción de poliisocianatos de baja viscosidad que contienen grupos etilénicamente insaturados activados que reaccionan por polimerización bajo la acción de radiación actínica, a un procedimiento para su preparación, así como a su uso en agentes de recubrimiento.

El curado de sistemas de recubrimiento que llevan dobles enlaces activados mediante radiación actínica como, por ejemplo, luz UV, radiación IR o también radiación electrónica es conocido y está técnicamente establecido. Es uno de los procedimientos de curado más rápidos en la tecnología de los recubrimientos. Por tanto, los agentes de recubrimiento que se basan en este principio se denominan sistemas de curado por radiación o de curado actínico o curables.

Debido a los requisitos ecológicos y económicos impuestos a los sistemas de barnices modernos a usar a ser posible menos disolventes orgánicos o absolutamente ningún disolvente orgánico para el ajuste de la viscosidad existe el deseo de usar materias primas de barniz que ya son de baja viscosidad. Para esto ya se conocen desde hace tiempo poliisocianatos con estructura de alofanato como se describen, entre otros, en el documento EP-A 0 682 012.

En la técnica éstos se preparan mediante reacción de un alcohol mono o polihidroxílico con grandes cantidades de diisocianato alifático y/o cicloalifático en exceso (véanse los documentos GB-A 994 890, EP-A 0 000 194 o EP-A 0 712 840). A continuación se realiza la eliminación del diisocianato sin reaccionar mediante separación por destilación a vacío. Según el documento DE-A 198 60 041, este modo de proceder también puede realizarse con compuestos con funcionalidad OH con dobles enlaces activados como, por ejemplo, acrilatos de hidroxialquilo, produciéndose sin embargo dificultades para la preparación de productos especialmente pobres en monómeros. Como la etapa de destilación debe transcurrir a temperaturas de hasta 135°C para poder reducir suficientemente el contenido de isocianato residual (< 0,5% en peso del monómero residual), durante la purificación ya pueden reaccionar dobles enlaces iniciados térmicamente por polimerización, de manera que ya no se obtiene ningún producto ideal.

La preparación de aglutinantes de curado por radiación que contienen alofanatos pobres en monómeros basados en poliuretanos se describe en los documentos EP-A 0 867 457 y US-A 5 739 251. No obstante, estos aglutinantes no llevan dobles enlaces activados, sino grupos éter alílicos no reactivos (estructura $R-O-CH_2-CH=CH_2$). Por tanto, se necesita la adición de diluyentes reactivos (ésteres de ácido acrílico de bajo peso molecular) que incorporan la reactividad UV necesaria.

Igualmente, no han faltado intentos para preparar alofanatos indirectamente a partir de otros derivados de isocianato como uretanos e isocianatos. Así, el documento EP-A 0 825 211 describe un procedimiento para la síntesis de estructuras de alofanato a partir de oxadiazintrionas, no obstante aquí no me menciona ningún derivado de curado por radiación con dobles enlaces activados. La transferencia a las particularidades especiales de sistemas de curado por radiación se describe en el documento WO 2004/033522.

Otra ruta es la abertura de uretdionas (véanse Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium 2001, 28th, 405-419, así como el documento US-A 2003 0153713) para dar estructuras de alofanato que igualmente ya pudieron transferirse satisfactoriamente a sistemas de curado por radiación (documento WO 2005/092942).

Ambas rutas necesitan materias primas refinadas como material de partida y sólo conducen a un producto de alofanato rico en productos secundarios.

El documento US 5 777 024 describe la preparación de alofanatos de curado por radiación de baja viscosidad mediante una reacción de monómeros con funcionalidad hidroxí que llevan dobles enlaces activados con grupos isocianato de isocianurato-poliisocianatos modificados con alofanato. Los restos unidos mediante los grupos alofanato están a este respecto saturados, por lo que se prescinde de una posible mayor funcionalidad.

Por el documento EP-B 694 531 se describe un procedimiento de varias etapas para la preparación de alofanatos hidrofílicos con grupos de curado por radiación. Sin embargo, a este respecto se prepara inicialmente un uretano con funcionalidad NCO y acrilato que se hidrófila y a continuación se alofanatiza después de la adición de otro uretano con funcionalidad NCO y acrilato. Como temperatura de procedimiento para la alofanatización se especifican temperaturas de 100 - 110°C.

Finalmente, en el documento EP-A 1 645 582 se presentó un procedimiento que conduce a alofanatos de baja viscosidad a partir de diisocianatos sencillos mediante reacción con acrilatos con funcionalidad hidroxí sin destilación de los productos. No obstante, la desventaja de este procedimiento es que sólo se alcanza una velocidad de reacción satisfactoria con sales de amonio difícilmente accesibles. Las viscosidades del producto descrito tampoco son tan

bajas como, por ejemplo, las viscosidades de los alofanatos que pueden obtenerse en el procedimiento descrito en el documento EP-A 0 825 211.

Por tanto, el objetivo de la presente invención era poner a disposición un procedimiento con el que se proporcionaran alofanatos de menor viscosidad – que los descritos en el documento EP-A 1 645 582 – reticulables por radiación actínica (alofanatos de curado por radiación) que pudieran obtenerse con materias primas fácilmente accesibles.

A partir del documento EP-A 1 645 582 se ha encontrado ahora que tales alofanatos de curado por radiación de viscosidad especialmente baja pueden prepararse utilizando como catalizador octoato de cinc en combinación con una amina terciaria. En el documento EP-A 1 645 582 se describe ahora la utilización de sólo un componente como catalizador. El documento EP-A 1 645 582 tampoco describe que mediante la combinación de los dos compuestos puede reducirse mucho más la viscosidad, aunque el documento EP-A 1 645 582 también se ocupa del problema de los alofanatos de baja viscosidad.

Por tanto, es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de alofanatos de curado por radiación con contenidos de monómero residual inferiores al 0,5% en peso y un contenido de NCO inferior al 1% en peso, en el que a partir de

A) compuestos que contiene grupos isocianato,

B) compuestos con funcionalidad hidroxí que presentan grupos que reaccionan por polimerización bajo la acción de radiación actínica con compuestos etilénicamente insaturados (grupos de curado por radiación) y

C) dado el caso otros compuestos con grupos reactivos con NCO

D) dado el caso en presencia de un catalizador

se forman uretanos que contienen grupos NCO con grupos de curado por radiación que a continuación o al mismo tiempo se hacen reaccionar sin más adición de compuestos que contienen grupos isocianato en presencia

E) de octoato de cinc y

F) una amina terciaria que contiene preferiblemente al menos nueve átomos de carbono,

ascendiendo la relación de grupos NCO de los compuestos de A) con respecto a los grupos OH de los compuestos de B) y dado el caso C) a 1,45 : 1,0 a 1,1 : 1,0.

El procedimiento según la invención es ventajoso cuando en el componente F) se utiliza una amina terciaria que contiene al menos nueve átomos de carbono y no contiene ninguna funcionalidad más.

El procedimiento según la invención es ventajoso cuando en el componente A) están contenidos hexametildiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI) y/o 4,4'-diisocianatodihexilmetano.

El procedimiento según la invención es ventajoso cuando en el componente B) están contenidos (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y/o (met)acrilato de hidroxibutilo.

El procedimiento según la invención es ventajoso cuando la relación de grupos NCO de los compuestos de A) con respecto a los grupos OH de los compuestos de B) y dado el caso C) asciende a 1,35 : 1,0 a 1,3 : 1,0.

El procedimiento según la invención es ventajoso cuando la alofanatización se lleva a cabo hasta que el producto final presenta un contenido de NCO inferior al 0,2% en peso.

Otro objeto de la invención son alofanatos de curado por radiación que pueden obtenerse según un procedimiento según la invención.

Otro objeto de la invención es el uso de alofanatos de curado por radiación que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención para la preparación de recubrimientos y barnices, así como adhesivos, tintas de imprenta, resinas coladas, masas dentales, ensimajes, fotolacas, sistemas de estereolitografía, resinas para materiales compuestos y pastas para juntas.

Otro objeto de la invención es un agente de recubrimiento que contiene

a) uno o varios de los alofanatos de curado por radiación que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención,

b) dado el caso uno o varios poliisocianatos con grupos isocianato libres o bloqueados que están libres de grupos que reaccionan por polimerización bajo la acción de radiación actínica con compuestos etilénicamente insaturados,

5 c) dado el caso otros compuestos distintos de los de a) que presentan grupos que reaccionan por polimerización bajo la acción de radiación actínica con compuestos etilénicamente insaturados y dado el caso grupos NCO libres o bloqueados,

d) dado el caso uno o varios compuestos que contienen hidrógeno activo que reaccionan con isocianatos

e) iniciadores,

f) dado el caso disolventes y

10 g) dado el caso coadyuvantes y aditivos.

Otro objeto de la invención son sustratos recubiertos con recubrimientos que se obtuvieron con ayuda de un alofanato de curado por radiación que puede obtenerse según el procedimiento según la invención.

Preferiblemente, la relación de grupos NCO de los compuestos de A) con respecto a los grupos OH de los compuestos de B) y dado el caso C) asciende a 1,43 : 1,0 a 1,2 : 1,0, con especial preferencia a 1,35 : 1,0 a 1,3 : 1,0.

15 Como compuestos que contienen isocianato A) se consideran poliisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos. Poliisocianatos adecuados son compuestos de fórmula $Q(NCO)_n$ con un peso molecular promedio inferior a 800 en la que n significa un número de 2 a 4 y Q un resto de hidrocarburo C_6-C_{15} aromático, un resto de hidrocarburo C_4-C_{12} alifático o un resto de hidrocarburo C_6-C_{15} cicloalifático, por ejemplo, diisocianatos de la serie 2,4-/2,6-toluendiisocianato (TDI), metilendifenildisocianato (MDI), triisocianatononano (TIN), naftildiisocianato (NDI), 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, 3-isocianatometil-3,3,5-trimetilciclohexilisocianato (isoforondiisocianato = IPDI), tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (HDI), 2-metilpentametilendiisocianato, 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato (THDI), dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianato-ciclohexano, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-dieciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-(2,2)-dieciclohexilpropano, 3-isocianatometil-1-metil-1-isocianatociclohexano (MCI), 1,3-diisocianato-4-metil-ciclohexano, 1,3-diisocianato-2-metil-ciclohexano y $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m- o -p-xililen-diisocianato (TMXDI), así como mezclas constituidas a partir de estos compuestos.

20

25

Como compuestos que contienen isocianato A) también son adecuados productos de reacción de los isocianatos previamente mencionados consigo mismos o entre sí para dar uretdionas o isocianuratos. A modo de ejemplo son de mencionar Desmodur[®] N3300, Desmodur[®] N3400 o Desmodur[®] N3600 (todos de Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE).

30 Además, como compuestos que contienen isocianato A) son adecuados productos de reacción de los isocianatos previamente mencionados con otros compuestos reactivos con isocianatos para dar prepolímeros. Tales compuestos reactivos con isocianatos son sobre todo polioles como, por ejemplo, polioléteres, poliolésteres, poliolcarbonatos y alcoholes polihidroxílicos. Como polioles pueden utilizarse compuestos de hidroxilo de mayor peso molecular y en menor cantidad también de bajo peso molecular.

35 Los compuestos del componente A) pueden utilizarse correspondientemente directamente en el procedimiento según la invención o prepararse a partir de un precursor discrecional mediante una reacción previa antes de realizarse el procedimiento según la invención.

40 Como componente A) se prefiere el uso de diisocianatos monoméricos. Se prefiere especialmente el uso de hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI) y/o 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano y de manera muy especialmente preferida aquellos de hexametilendiisocianato (HDI).

Por radiación actínica se entiende radiación ionizante electromagnética, especialmente haces de electrones, rayos UV, así como luz visible (Roche Lexikon Medizin, 4ª edición; Urban & Fischer Verlag, Munich 1999).

45 Por grupos que reaccionan por polimerización bajo la acción de radiación actínica con compuestos etilénicamente insaturados (grupos de curado por radiación) se entiende en el marco de la presente invención grupos éter vinílico, maleinilo, fumarilo, maleinimida, dicitopentadienil-acrilamida, acrílico y metacrílico, siendo éstos preferiblemente grupos éter vinílico, acrilato y/o metacrilato, con especial preferencia grupos acrilato.

Por ejemplo, compuestos que contienen grupos hidroxilo adecuados del componente B) son (met)acrilato de 2-hidroxietilo, mono(met)acrilato de poli(óxido de etileno) (por ejemplo, PEA6 / PEM6; Laporte Performance Chemicals Ltd., UK), mono(met)acrilato de poli(óxido de propileno) (por ejemplo, PPA6, PPM5S; Laporte Performance Chemicals Ltd., UK), mono(met)acrilato de poli(óxido de alquileño) (por ejemplo, PEM63P, Laporte Performance Chemicals Ltd.,

50

UK), mono(met)acrilatos de poli(ϵ -caprolactona) como, por ejemplo, Tone M100[®] (Dow, Schwalbach, DE), (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, éter vinílico de hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxí-2,2-dimetilpropilo, los mono, di o en tanto que sea posible acrilatos superiores con funcionalidad hidroxí como, por ejemplo, di(met)acrilato de glicerina, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol o penta(met)acrilato de dipentaeritritol que son accesibles mediante reacción de alcoholes polihidroxílicos dado el caso alcoxilados como trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol.

También son adecuados como constituyente de B) alcoholes que se obtienen a partir de la reacción de ácidos que contienen dobles enlaces con compuestos epoxídicos que dado el caso contienen dobles enlaces como, por ejemplo, los productos de reacción de ácido (met)acrílico con (met)acrilato de glicidilo o éter diglicídílico de bisfenol A.

Además, también pueden utilizarse alcoholes insaturados que se obtienen a partir de la reacción de anhídridos de ácido dado el caso insaturados con compuestos hidroxílicos y epoxídicos que dado el caso contienen grupos acrilato. Por ejemplo, éstos son los productos de reacción de anhídrido de ácido maleico con (met)acrilato de 2-hidroxietilo y (met)acrilato de glicidilo.

Los compuestos del componente B) se corresponden con especial preferencia con el tipo previamente mencionado y presentan una funcionalidad OH de 0,9 a 1,1.

Se prefiere el uso de (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y (met)acrilato de hidroxibutilo. Se prefieren muy especialmente acrilato de hidroxietilo y acrilato de hidroxipropilo.

Además de los compuestos insaturados con funcionalidad OH del componente B), en el procedimiento según la invención también pueden utilizarse otros compuestos C) que son distintos de los de B) y presentan grupos reactivos con NCO como, por ejemplo, OH, SH o NH.

Éstos pueden ser, por ejemplo, compuestos con funcionalidad NH o SH con grupos que reaccionan por polimerización bajo la acción de radiación actínica con compuestos etilénicamente insaturados.

Como componente C) también pueden usarse conjuntamente compuestos no reactivos bajo la acción de haces actínicos como, por ejemplo, polioléteres, poliolésteres, poliolcarbonatos y alcoholes polihidroxílicos para influir en las propiedades de producto. Como polioles pueden utilizarse compuestos de hidroxilo de mayor peso molecular y en cantidad menor también de bajo peso molecular.

Los compuestos de hidroxilo de mayor peso molecular comprenden los hidroxipoliésteres, hidroxipoliéteres, hidroxipoliioéteres, hidroxipoliacetales, hidroxipolicarbonatos, alcoholes grasos diméricos y/o esteramidas habituales en la química de los poliuretanos con respectivamente pesos moleculares promedio de 400 a 8.000 g/mol, preferiblemente aquellos con pesos moleculares promedio de 500 a 6.500 g/mol. Los compuestos de hidroxilo de mayor peso molecular preferidos son hidroxipoliésteres, hidroxipoliéteres y hidroxipolicarbonatos.

Como compuestos de polihidroxilo de bajo peso molecular pueden usarse polioles habituales en la química de los poliuretanos con pesos moleculares de 62 a 399 como etilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4- y 1,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, bis(hidroximetil)triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano o 1,4-bis(2-hidroxietoxi)benceno, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A, tetrabromobisfenol A, glicerina, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol, quitinol, manitol, sorbitol, metilglucósido y 4,3,6-dianhidrohexitol.

Como polioléteres son adecuados los poliéteres habituales en la química de los poliuretanos como, por ejemplo, los compuestos de adición o de adición mixta preparados usando moléculas iniciadoras di a hexavalentes como agua o los polioles anteriormente mencionados o aminas que presentan de 1 a 4 enlaces NH de tetrahidrofurano, óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, de óxido de butileno o de epíclorhidrina, especialmente de óxido de etileno y/o de óxido de propileno. Se prefieren poliéteres de óxido de propileno que presentan en promedio 2 a 4 grupos hidroxilo que pueden contener hasta el 50% en peso de unidades de poli(óxido de etileno) incorporadas.

Como poliolésteres son adecuados, por ejemplo, productos de reacción de alcoholes polihidroxílicos, preferiblemente dihidroxílicos y dado el caso adicionalmente trihidroxílicos, con ácidos carboxílicos polibásicos, preferiblemente dibásicos. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres también pueden usarse los anhídridos de ácidos policarboxílicos correspondientes o ésteres de ácidos policarboxílicos correspondientes de alcoholes inferiores o sus mezclas para la preparación de los poliésteres. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y dado el caso estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno y/o estar insaturados. A modo de ejemplo son de mencionar ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido succínico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido

endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido maleico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos grasos diméricos y triméricos como ácido oleico, dado el caso en mezcla con ácidos grasos monoméricos, éster dimetílico de ácido tereftálico o éster bis-glicólico de ácido tereftálico. Se prefieren hidroxipoliésteres que funden por debajo de 60°C con 2 ó 3 grupos OH terminales.

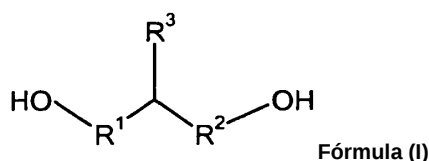
Los poliolcarbonatos considerados pueden obtenerse mediante reacción de derivados de ácido carbónico, por ejemplo, difenilcarbonato, dimetilcarbonato o fosgeno con dioles. Como dioles de este tipo se consideran, por ejemplo, etilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4- y 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, bis(hidroximetil)triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano o 1,4-bis(2-hidroxietoxi)benceno, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentanodiol, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A y tetrabromobisfenol A o mezclas de los dioles mencionados. El componente de diol recibe preferiblemente del 40 al 100% en peso de hexanodiol, preferiblemente 1,6-hexanodiol y/o derivados de hexanodiol, preferiblemente aquellos que además de grupos OH terminales presentan grupos éter o éster, por ejemplo, productos que se obtienen mediante reacción de 1 mol de hexanodiol con al menos 1 mol, preferiblemente 1 a 2 moles, de caprolactona según el documento DE-A 1 770 245, o mediante esterificación de hexanodiol consigo mismo para dar di o trihexilenglicol. La preparación de tales derivados se conoce, por ejemplo, por del documento DE-A 1 570 540. También pueden utilizarse muy bien los poliéter-polidiolcarbonatos descritos en el documento DE-A 3 717 060.

Los hidroxipolicarbonatos serán esencialmente lineales. Pero dado el caso también pueden estar ligeramente ramificados mediante la incorporación de componentes polifuncionales, especialmente polioles de bajo peso molecular. Para esto son adecuados, por ejemplo, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, glicerina, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol, quinitol, manitol, sorbitol, metilglucósido y 4,3,6-dianhidrohexitol.

Además, pueden incorporarse grupos de acción hidrofílica, especialmente cuando está previsto un uso de medio acuoso, por ejemplo, en un barniz acuoso. Los grupos de acción hidrofílica son grupos iónicos que pueden ser de naturaleza catiónica o aniónica y/o grupos hidrófilos no iónicos. Los compuestos de acción dispersante catiónica, aniónica o no iónica son aquellos que contienen, por ejemplo, grupos sulfonio, amonio, fosfonio, carboxilato, sulfonato, fosfonato o los grupos que pueden convertirse mediante la formación de sales en los grupos previamente mencionados (grupos potencialmente iónicos) o contienen grupos poliéter y pueden incorporarse mediante grupos reactivos con isocianatos existentes. Grupos reactivos con isocianatos preferiblemente adecuados son grupos hidroxilo y amina.

Son compuestos que contienen grupos iónicos o potencialmente iónicos adecuados, por ejemplo, ácidos mono y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono y diaminocarboxílicos, ácidos mono y dihidroxisulfónicos, ácidos mono y diaminosulfónicos, así como ácidos mono y dihidroxifosfónicos o ácidos mono y diaminofosfónicos y sus sales como ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, N-(2-aminoetil)-β-alanina, ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico, ácido etilendiamin-propil- o butilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamin-β-etilsulfónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, un producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, Ejemplo 1) y sus sales alcalinas y/o de amonio; el aducto de bisulfito de sodio a but-2-eno-1,4-diol, poliétersulfonato, el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO₃ descrito, por ejemplo, en el documento DE-A 2 446 440 (página 5-9, fórmulas I-III), así como unidades estructurales convertibles en grupos catiónicos como N-metil-dietanolamina como componentes de síntesis hidrófilos. Los compuestos iónicos o potencialmente iónicos preferidos son aquellos que disponen de grupos carboxi o carboxilato y/o sulfonato y/o grupos amonio. Los compuestos iónicos especialmente preferidos son aquellos que contienen grupos carboxilo y/o sulfonato como grupos iónicos o potencialmente iónicos como las sales de N-(2-aminoetil)-β-alanina, de ácido 2-(2-amino-etilamino)etanosulfónico o del producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, Ejemplo 1), así como de ácido dimetilolpropiónico.

Son compuestos de acción hidrofílica no iónicos adecuados, por ejemplo, éteres de polioxialquileo que contienen al menos un grupo hidroxilo o amina. Estos poliéteres contienen una proporción del 30% en peso al 100% en peso de unidades estructurales que se derivan de óxido de etileno. Se consideran poliéteres linealmente sintetizados de una funcionalidad entre 1 y 3, pero también compuestos de fórmula general (I),



en la que

R¹ y R² significan, independientemente entre sí, respectivamente un resto divalente alifático, cicloalifático o

aromático con 1 a 18 átomos de C que pueden estar interrumpidos por oxígeno y/o átomos de nitrógeno, y

R³ representa un resto de poli(óxido de etileno) terminado en alcoxi.

5 Son compuestos de acción hidrofílica no iónicos también, por ejemplo, poliéteralcoholes de poli(óxido de alquileo) monohidroxílicos que presentan de media estadística 5 a 70, preferiblemente 7 a 55 unidades de óxido de etileno por molécula, como los que son accesibles de una manera en sí conocida mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (por ejemplo, en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 19, Verlag Chemie, Weinheim, pág. 31-38).

10 Son moléculas iniciadoras adecuadas, por ejemplo, monoalcoholes saturados como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isoméricos, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfurílico, éteres monoalquílicos de dietilenglicol como, por ejemplo, éter monobutílico de dietilenglicol, alcoholes insaturados como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleico, alcoholes aromáticos como fenol, los cresoles o metoxifenoles isoméricos, alcoholes aralíficos como alcohol bencílico, anísico o alcohol cinámico, monoaminas secundarias como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o diciticlohexilamina, así como aminas secundarias heterocíclicas como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol. Las moléculas iniciadoras preferidas son monoalcoholes saturados. Como molécula iniciadora se prefiere especialmente éter monobutílico de dietilenglicol.

20 Los óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación son especialmente óxido de etileno y óxido de propileno que pueden utilizarse en un orden discrecional o también en mezcla en la reacción de alcoxilación.

25 En el caso de los poliéteralcoholes de poli(óxido de alquileo) se trata o de poliéteres de poli(óxido de etileno) puros o poliéteres de poli(óxido de alquileo) mixtos cuyas unidades de óxido de alquileo están constituidas por al menos el 30% en moles, preferiblemente hasta al menos el 40% en moles, de unidades de óxido de etileno. Los compuestos no iónicos preferidos son poliéteres de poli(óxido de alquileo) mixtos monofuncionales que presentan al menos el 40% en moles de unidades de óxido de etileno y como máximo el 60% en moles de unidades de óxido de propileno.

Especialmente en el uso de un agente de hidrofílicación que contiene grupos iónicos debe comprobarse su influencia sobre la acción de los catalizadores D) y sobre todo E). Por este motivo se prefieren agentes de hidrofílicación no iónicos.

30 Como compuestos del componente de catalizador D) se consideran catalizadores de uretanización en sí conocidos para el experto como compuestos de organoestaño, compuestos de cinc o catalizadores amínicos. Como compuestos de organoestaño son de mencionar, por ejemplo: diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, bis-acetoacetato de dibutilestaño y carboxilatos de estaño como, por ejemplo, octoato de estaño. Los catalizadores de estaño mencionados pueden usarse dado el caso en combinación con catalizadores amínicos como aminosilanos o 35 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano. Como compuesto de cinc puede utilizarse, por ejemplo, acetilacetato de cinc o el octoato de cinc, que posteriormente también cataliza la alofanatización.

En D) se utilizan preferiblemente dilaurato de dibutilestaño u octoato de cinc como catalizador de uretanización.

40 El componente de catalizador D) se utiliza conjuntamente en el procedimiento según la invención en tanto que en general se utilice en cantidades del 0,001 - 5,0% en peso, preferiblemente del 0,001 - 0,1% en peso referido al contenido de sólido del producto de procedimiento.

45 Como catalizador E) se usa octoato de cinc. Por el término 'octoato de cinc' también se entiende en el marco de esta invención mezclas de productos isoméricos industriales que, además de los distintos octoatos isoméricos, también pueden contener proporciones de sales de cinc de ácidos C₆-C₁₉ grasos. Ejemplos de productos que pueden usarse son Borch Kat 22 de la empresa Borchers GmbH, Langenfeld, DE o Tegokat® 620 de la empresa Goldschmidt GmbH, Essen, DE.

El catalizador de alofanatización se utiliza en cantidades del 0,001 - 5,0% en peso, preferiblemente del 0,001 - 1,0% en peso, y con especial preferencia del 0,05 - 0,5% en peso referido al peso de sólidos del producto de procedimiento.

En principio, el catalizador de alofanatización E) ya puede usarse para la reacción de uretanización en D) y simplificarse el modo de procedimiento de dos etapas a una reacción de una etapa.

50 El catalizador E) puede añadirse en una porción de una vez o bien también en porciones o también continuamente. Se

prefiere una adición de una vez.

Como la reacción de alofanatización usando sólo octoato de cinc transcurre muy lentamente y frecuentemente de forma incompleta, según la invención es esencial utilizar como componente F) una amina terciaria. Las aminas terciarias adecuadas poseen preferiblemente al menos nueve átomos de carbono, pudiendo estar contenidos tanto

5 restos aromáticos como también alifáticos, que también pueden formar puentes entre sí. Preferiblemente, las aminas no contienen ningún grupo funcional más. Ejemplos de compuestos adecuados son *N,N,N*-bencildimetilamina, *N,N,N*-dibencildimetilamina, *N,N,N*-ciclohexildimetilamina, *N*-metilmorfolina, *N,N,N*-tribencilamina, *N,N,N*-tripropilamina, *N,N,N*-tributilamina, *N,N,N*-tripentilamina o *N,N,N*-trihexilamina. A este respecto se prefiere el uso de *N,N,N*-bencildimetilamina.

10 La amina terciaria se utiliza en cantidades del 0,01 - 5,0% en peso, preferiblemente del 0,01 - 1,0% en peso, y con especial preferencia del 0,05 - 0,5% en peso referido al contenido de sólidos del producto de procedimiento.

Preferiblemente, la amina se añade de una vez junto con o poco después del octoato de cinc. Si el octoato de cinc también se usa como catalizador de uretanización, es concebible, pero no se prefiere, añadir la amina terciaria primero antes de la alofanatización.

15 La reacción de alofanatización se realiza preferiblemente hasta que el contenido de NCO del producto se encuentre por debajo del 0,5% en peso, con especial preferencia por debajo del 0,2% en peso.

En principio es posible hacer reaccionar un contenido residual de grupos NCO con compuestos reactivos con NCO como, por ejemplo, alcoholes después de finalizar la reacción de alofanatización. De esta manera se obtienen productos con contenidos de NCO muy especialmente bajos.

20 También es posible aplicar los catalizadores D) y/o E) según procedimientos conocidos para el experto sobre materiales de soporte y usarlos como catalizadores heterogéneos.

En el procedimiento según la invención pueden utilizarse opcionalmente en sitios discrecionales disolventes o diluyentes reactivos. Pero no se prefiere.

25 Los disolventes adecuados son inertes a los grupos funcionales presentes del producto de procedimiento desde el momento de la adición hasta el final del procedimiento. Son adecuados, por ejemplo, disolventes usados en la técnica de los barnices como hidrocarburos, cetonas y ésteres, por ejemplo, tolueno, xileno, isooctano, acetona, butanona, metilisobutilcetona, acetato de etilo, acetato de butilo, tetrahidrofurano, *N*-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida, pero preferiblemente no se añade ningún disolvente.

30 Como diluyentes reactivos pueden usarse conjuntamente compuestos que en el curado por UV también se (co)polimerizan y así se incorporan conjuntamente en la red polimérica y son inertes a grupos NCO. Tales diluyentes reactivos se describen a modo de ejemplo en P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres, pág. 237 - 285. Éstos pueden ser ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico, preferiblemente de ácido acrílico, con alcoholes mono o polifuncionales. Como alcoholes son adecuados, por ejemplo, los butanoles, pentanoles, hexanoles, heptanoles, octanoles, nonanoles y decanoles

35 isoméricos, además de alcoholes cicloalifáticos como isobornol, ciclohexanol y ciclohexanoles alquilados, dicitlopentanol, alcoholes arilalifáticos como fenoxietanol y nonilfeniletanol, así como alcoholes tetrahidrofurfurílicos. Además, pueden usarse derivados alcoxilados de estos alcoholes. Alcoholes dihidroxílicos adecuados son, por ejemplo, alcoholes como etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, los butanodioles isoméricos, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2-etilhexanodiol y tripropilenglicol, o también derivados alcoxilados de estos

40 alcoholes. Los alcoholes dihidroxílicos preferidos son 1,6-hexanodiol, dipropilenglicol y tripropilenglicol. Los alcoholes trihidroxílicos adecuados son glicerina o trimetilolpropano o sus derivados alcoxilados. Los alcoholes tetrahidroxílicos son pentaeritritol o sus derivados alcoxilados.

Los aglutinantes según la invención deben estabilizarse frente a la polimerización prematura. Por tanto, como constituyente de los componentes A) o B) se añaden estabilizadores antes y/o durante la reacción que inhiben la

45 polimerización. A este respecto se prefiere el uso de fenotiazina. Otros posibles estabilizadores son fenoles como para-metoxifenol, 2,5-di-terc-butilhidroquinona o 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol. Para la estabilización también son adecuados compuestos de N-óxido como, por ejemplo, N-óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) o sus derivados. Igualmente, los estabilizadores también pueden incorporarse químicamente en el aglutinante, a este respecto son adecuados compuestos de las clases anteriormente mencionadas, especialmente cuando todavía llevan otros grupos

50 alcohol alifático libres o grupos amina primarios o secundarios y, por tanto, pueden unirse químicamente mediante grupos uretano o urea a los compuestos del componente A). Para esto es especialmente adecuado N-óxido de 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidina.

Por el contrario, otros estabilizadores como, por ejemplo, los compuestos de la clase de los HALS (HALS =

fotoestabilizadores de aminas impedidas, de hindered amine light stabilizers) se utilizan menos preferiblemente en E) ya que como es sabido no permiten una estabilización tan efectiva y además pueden conducir a una polimerización radicalica "lenta" de grupos insaturados.

5 Los estabilizadores deben elegirse de forma que sean estables bajo la acción de los catalizadores D) y E) y no reaccionen bajo las condiciones de reacción con un componente del procedimiento según la invención. Esto puede conducir a la pérdida de la propiedad de estabilización.

10 Para la estabilización de la mezcla de reacción, especialmente de los grupos insaturados, frente a la polimerización prematura puede introducirse un gas que contiene oxígeno, preferiblemente aire, en y/o mediante la mezcla de reacción. Se prefiere que el gas posea una proporción de humedad lo más pequeña posible para evitar la reacción no deseada en presencia de isocianato.

Generalmente, durante la preparación del aglutinante según la invención se añade un estabilizador y al final, para conseguir una estabilidad a largo plazo, se estabiliza posteriormente otra vez con un estabilizador fenólico y dado el caso el producto de reacción se satura con aire.

15 En el procedimiento según la invención, el componente de estabilizador se utiliza normalmente en cantidades del 0,001 - 5,0% en peso, preferiblemente del 0,01 - 2,0% en peso, y con especial preferencia del 0,05 - 1,0% en peso referido al contenido de sólidos del producto de procedimiento.

El procedimiento según la invención se realiza a temperaturas de como máximo 100°C, preferiblemente 20 a 100°C, con especial preferencia de 40 a 100°C, especialmente a 60 a 90°C.

20 Es irrelevante si una o las dos etapas del procedimiento según la invención se realizan continuamente, por ejemplo, en una mezcladora estática, prensa extrusora o amasadora, o discontinuamente, por ejemplo, en un reactor con agitación.

El procedimiento según la invención se realiza preferiblemente en un reactor con agitación.

25 El transcurso de la reacción puede seguirse mediante aparatos de medición instalados en el recipiente de reacción y/o mediante análisis de muestras extraídas. El experto conoce procedimientos adecuados. Se trata, por ejemplo, de mediciones de viscosidad, mediciones del contenido de NCO, del índice de refracción, del contenido de OH, cromatografía de gases (CG), espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia infrarroja (IR) y espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR). Se prefiere el control por IR de los grupos de NCO libres presentes (para grupos NCO alifáticos, bandas a aproximadamente $\nu = 2272 \text{ cm}^{-1}$) y controles por CG de compuestos sin reaccionar de A), B) y dado el caso C).

30 Los alofanatos insaturados que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención, especialmente aquellos basados en el HDI preferiblemente utilizado, presentan preferiblemente viscosidades de cizallamiento a 23°C de $\leq 100.000 \text{ mPas}$, con especial preferencia $\leq 70.000 \text{ mPas}$.

Los alofanatos insaturados que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención, especialmente aquellos basados en el HDI preferiblemente utilizado, presentan preferiblemente pesos moleculares promedio en número M_n de 600 a 3000 g/mol, con especial preferencia 750 a 1500 g/mol.

35 Los alofanatos insaturados que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención presentan preferiblemente contenidos de monómeros de di o triisocianato libres inferiores al 0,5% en peso, con especial preferencia inferiores al 0,1% en peso.

40 Los alofanatos de curado por radiación según la invención pueden usarse para la preparación de recubrimientos y barnices, así como adhesivos, tintas de imprenta, resinas coladas, masas dentales, ensimajes, fotolacas, sistemas de estereolitografía, resinas para materiales compuestos y pastas para juntas. No obstante, en el caso de la adhesión o el sellado es un requisito que en el curado por rayos UV al menos uno de los dos sustratos que van a pegarse o sellarse entre sí sea permeable a la radiación UV, es decir, generalmente debe ser transparente. En el caso de la radiación electrónica debe tenerse en cuenta una permeabilidad suficiente para los electrones. Se prefiere el uso en barnices y recubrimientos.

45 Los poliisocianatos del componente b) son en sí conocidos para el experto. Aquí se prefieren compuestos dado el caso modificados con grupos isocianurato, alofanato, biuret, uretdiona e/o iminooxadiazintriona basados en hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato, 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano y/o trimetilhexametilendiisocianato.

Los grupos NCO también pueden estar bloqueados a este respecto, utilizándose como agentes de bloqueo los compuestos ya mencionados en la descripción del componente A).

50 A los compuestos del componente c) pertenecen compuestos como especialmente acrilatos de uretano,

preferiblemente basados en hexametildiisocianato, isoforondiisocianato, 4,4'-diisocianatod ciclohexilmetano y/o trimetilhexametildiisocianato que dado el caso pueden estar modificados con grupos isocianurato, alofanato, biuret, uretdiona e/o iminooxadiazintriona que no presentan ninguna función que contiene hidrógeno activo reactivo con grupos isocianato.

- 5 Los acrilatos de uretano que contienen NCO pueden obtenerse comercialmente de Bayer AG, Leverkusen, DE, como Roskydal® UA VP LS 2337, Roskydal® UA VP LS 2396 o Roskydal® UA XP 2510

Además, los diluyentes reactivos ya descritos y conocidos en la técnica de los recubrimientos que pueden curarse por radiación pueden usarse como componente de c), siempre y cuando no contengan grupos reactivos con grupos NCO.

- 10 Los compuestos del componente d) pueden ser saturados o insaturados. Las funcionalidades químicas que reaccionan con grupos NCO son funcionalidades que contienen átomos de hidrógeno activados como hidroxilo, amina o tiol.

Se prefieren compuestos polihidroxílicos saturados, por ejemplo, los polioléteres, poliolésteres, poliolcarbonatos, poliol(met)acrilatos, poliuretanos en sí conocidos de la tecnología del recubrimiento, de la adherencia, de las tintas de imprenta o de las pastas para juntas que no presentan grupos que reaccionan por polimerización bajo la acción de radiación actínica con compuestos etilénicamente insaturados.

- 15 Son compuestos con funcionalidad hidroxil insaturados, por ejemplo, los epoxiacrilatos, poliésteracrilatos, poliéteracrilatos, acrilatos de uretano, así como los poliácrlatos acrilados, conocidos en la técnica de los recubrimientos que pueden curarse por radiación que presentan un índice OH de 30 a 300 mg de KOH/g.

Además, los diluyentes reactivos ya descritos y conocidos en la técnica de los recubrimientos que pueden curarse por radiación pueden usarse como constituyente de d), siempre y cuando contengan grupos reactivos con grupos NCO.

- 20 Como iniciadores del componente e) para una polimerización radicalica pueden utilizarse iniciadores activables mediante radiación y/o térmicamente. A este respecto se prefieren fotoiniciadores que se activan mediante luz UV o visible. Los fotoiniciadores son compuestos conocidos en sí vendidos comercialmente, diferenciándose entre iniciadores unimoleculares (tipo I) y bimoleculares (tipo II). Los sistemas (de tipo I) adecuados son compuestos de cetonas aromáticas, por ejemplo, benzofenonas en combinación con aminas terciarias, alquilbenzofenonas, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michler), antrona y benzofenonas halogenadas o mezclas de los tipos mencionados. Otros iniciadores (de tipo II) adecuados son benzoína y sus derivados, bencilcetales, óxidos de acilfosfina, por ejemplo, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de bisacilfosfina, éster del ácido fenilgloxílico, alcanforquinona, α -aminoalquilfenonas, α,α -dialcoxiacetofenonas y α -hidroxialquilfenonas.
- 25

- 30 Los iniciadores, que se utilizan en cantidades entre el 0,1 y el 10% en peso, preferiblemente del 0,1 al 5% en peso referido al peso del aglutinante de barniz, pueden usarse como sustancias individuales o, debido a efectos sinérgicos frecuentemente más ventajosos, también en combinación entre sí.

- 35 Si se usan haces de electrones en lugar de radiación UV, entonces no se necesita ningún fotoiniciador. La radiación electrónica se genera como sabe el experto mediante emisión térmica y se acelera mediante una diferencia de potencial. Los electrones ricos en energía chocan luego contra una lámina de titanio y se desvían hacia los aglutinantes que van a curarse. Los principios generales del curado por radiación electrónica se describen en detalle en "Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints", vol. 1, P. K. T. Oldring (Ed.), SITA Technology, Londres, Inglaterra, páginas 101-157, 1991.

- 40 En el caso de un curado térmico de los dobles enlaces activados, éste también puede realizarse con adición de formadores de radicales que se desintegran térmicamente. Como sabe el experto son adecuados, por ejemplo, compuestos peroxídicos como dialcoxidicarbonatos como, por ejemplo, peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexilo), peróxidos de dialquilo como, por ejemplo, peróxido de dilaurilo, perésteres de ácidos aromáticos o alifáticos como, por ejemplo, perbenzoato de terc-butilo o peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, peróxidos inorgánicos como, por ejemplo, peroxodisulfato de amonio, peroxodisulfato de potasio, peróxidos orgánicos como, por ejemplo, 2,2-bis(terc-butilperoxi)butano, peróxido de dicumilo, hidroperóxido de terc-butilo o también compuestos azoicos como 2,2'-azobis[N-(2-propenil)-2-metilpropionamida], 1-[(ciano-1-metiletil)azo]formamida, 2,2'-azobis(N-butyl-2-metilpropionamida), 2,2'-azobis(N-ciclohexil-2-metil-propionamida), 2,2'-azobis[2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamida], 2,2'-azobis[2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamida], 2,2'-azobis[2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida. También son posibles 1,2-difeniletanos altamente sustituidos (benzopinacoles) como, por ejemplo, 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano, 1,1,2,2-tetrafenil-1,2-etanodiol o también sus derivados sililados.
- 45
- 50

También es posible usar una combinación de iniciadores activables mediante luz UV y térmicamente.

A los coadyuvantes y aditivos del componente e) pertenecen disolventes del tipo previamente mencionado.

Además, para aumentar la estabilidad a la intemperie de la capa de barniz curada en e) también pueden estar contenidos absorbentes de UV y/o estabilizadores de HALS. Se prefiere la combinación. Los primeros tendrán un intervalo de absorción de como máximo 390 nm como tipos de trifeniltriazina (por ejemplo, Tinuvin® 400 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemania)), benzotriazoles como Tinuvin® 622 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemania) o dianilidas de ácido oxálico (por ejemplo, Sanduvor® 3206 (Clariant, Muttenz, Suiza)) y se añaden en el 0,5-3,5% en peso referido a la resina sólida. Estabilizadores de HALS adecuados pueden obtenerse comercialmente (Tinuvin® 292 o Tinuvin® 123 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemania) o Sanduvor® 3258 (Clariant, Muttenz, Suiza). Las cantidades preferidas son el 0,5-2,5% en peso referido a la resina sólida.

En e) también pueden estar contenidos pigmentos, colorantes, cargas, aditivos de nivelación y de aireación.

Además, siempre y cuando sea necesario, los catalizadores conocidos de la química de los poliuretanos pueden estar contenidos en e) para acelerar la reacción de NCO/OH. Éstos son, por ejemplo, sales de estaño o de cinc o compuestos de organoestaño, jabones de estaño y/o de cinc como, por ejemplo, octoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño o aminas terciarias como, por ejemplo, diazabiciclo[2.2.2]octano (DABCO).

La aplicación de los agentes de recubrimiento según la invención sobre el material que va a recubrirse se realiza con los procedimientos habituales y conocidos en la tecnología de los recubrimientos como pulverizado, rasquetado, con rodillos, vertido, inmersión, proyección, pintura o espolvoreado o mediante técnicas de impresión como serigrafía, grabado en hueco, impresión flexográfica o impresión offset, así como mediante procedimientos de transferencia.

Sustratos adecuados son, por ejemplo, madera, metal, también especialmente metal como se usa en las aplicaciones del llamado barnizado de alambres, de bobinas, de latas o de recipientes, además de también plástico en forma de láminas, especialmente ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM y UP (abreviaturas según DIN 7728T1), papel, cuero, tejidos, fieltro, vidrio, madera, materias derivadas de la madera, corcho, sustratos unidos inorgánicamente como placas de madera y fibrocemento, conjuntos electrónicos o sustratos minerales. También pueden barnizarse sustratos que están compuestos por materiales distintos de los previamente mencionados, o sustratos ya recubiertos como automóviles, aviones o barcos, así como sus piezas, especialmente carrocerías o piezas montadas. También es posible aplicar el agente de recubrimiento sólo temporalmente sobre un sustrato, luego curarlo parcial o completamente y, dado el caso, quitarlo de nuevo para fabricar, por ejemplo, láminas.

Para el curado, los disolventes contenidos pueden eliminarse completa o parcialmente, por ejemplo, mediante ventilación.

A continuación o al mismo tiempo puede realizarse consecutivamente o simultáneamente el o los procesos de curado dado el caso térmicos y fotoquímicos necesarios.

En caso de que sea necesario, el curado térmico se realiza a temperatura ambiente, pero también a temperatura elevada, preferiblemente a 40 a 160°C, preferiblemente a 60 a 130°C, con especial preferencia a 80 a 110°C.

En el caso de uso de fotoiniciadores en d), el curado por radiación se realiza preferiblemente mediante la acción de radiación rica en energía, es decir, radiación UV o luz del día, por ejemplo, luz de la longitud de onda 200 a 700 nm o mediante irradiación con electrones ricos en energía (radiación electrónica, 150 a 300 keV). Como fuentes de radiación para la luz o la luz UV sirven, por ejemplo, lámparas de vapor de mercurio a alta o media presión, pudiendo estar el vapor de mercurio modificado mediante dopaje con otros elementos como galio o hierro. También son posibles láseres, lámparas pulsadas (conocidas con el nombre de emisores relámpago de UV), lámparas halógenas o emisores de excímeros. Debido al tipo de construcción o por la utilización de filtros y/o reflectores especiales, los emisores pueden equiparse de forma que se impida la salida de una parte del espectro de UV. A modo de ejemplo, la radiación asociada a UV-C o UV-C y UV-B puede filtrarse, por ejemplo, debido a motivos de higiene en el trabajo. Los emisores pueden estar instalados de manera fija de modo que el producto que va a irradiarse se mueve mediante un dispositivo mecánico a la fuente de radiación, o los emisores pueden ser móviles y el producto que va a irradiarse no cambia su lugar en el curado. La dosis de radiación normalmente suficiente para la reticulación en el curado por UV está en el intervalo de 80 a 5000 mJ/cm².

La irradiación también puede realizarse dado el caso con exclusión de oxígeno, por ejemplo, bajo una atmósfera de gas inerte o atmósfera reducida de oxígeno. Como gases inertes son preferiblemente adecuados nitrógeno, dióxido de carbono, gases nobles o gases de combustión. Además, la irradiación puede realizarse cubriendo el recubrimiento con medios transparentes para la radiación. Ejemplos de éstos son, por ejemplo, láminas de plástico, vidrio o líquidos como agua.

El tipo y la concentración del iniciador dado el caso usado se variarán en la forma conocida por el experto dependiendo

de la dosis de radiación y de las condiciones de curado.

Para el curado se utilizan con especial preferencia emisores de mercurio a alta presión en instalaciones fijas. Entonces, los fotoiniciadores se utilizan en concentraciones del 0,1 al 10% en peso, con especial preferencia del 0,2 al 3,0% en peso referido al sólido del recubrimiento. Para el curado de estos recubrimientos se usa preferiblemente una dosis de 200 a 3000 mJ/cm² medida en un intervalo de longitud de onda de 200 a 600 nm.

En el uso de iniciadores térmicamente activables en d) el curado también puede realizarse aumentando la temperatura. A este respecto, la energía térmica se aporta al recubrimiento mediante radiación, conducción de calor y/o convección, utilizándose normalmente los emisores de infrarrojos, emisores de infrarrojo cercano y/u hornos habituales en la tecnología de los recubrimientos.

Los espesores de capa aplicados (antes del curado) se encuentran normalmente entre 0,5 y 5000 µm, preferiblemente entre 5 y 1000 µm, con especial preferencia entre 15 y 200 µm. En el caso de uso de disolventes, éstos se eliminan después de la aplicación y antes del curado mediante los procedimientos tradicionales.

Ejemplos

Todos los datos en porcentaje se refieren, siempre y cuando no se indique de otra manera, a porcentaje en peso.

La determinación de los contenidos de NCO en % se realizó mediante valoración por retroceso con 0,1 mol/l de ácido clorhídrico después de la reacción con butilamina, basado en DIN EN ISO 11909.

Las mediciones de viscosidad se realizaron con un viscosímetro de rotación plato-plato, Roto-Visko 1 de la empresa Haake, DE, con una velocidad de cizallamiento de 47,94/s según ISO/DIS 3219:1990.

La temperatura ambiente de 23°C reinante en el momento de la realización del experimento se denomina TA.

Preparación de 2-etilhexanoato de colina (para ejemplos comparativos):

En un matraz de vidrio de 1000 ml con dispositivo de agitación se disolvieron a TA 83 g de 2-etilhexanoato de sodio en 600 ml de metanol. A continuación se añadieron en porciones 69,8 g de cloruro de colina y la mezcla se agitó otras 10 horas a temperatura ambiente. El precipitado formado se separó por filtración y la disolución se concentró a aproximadamente un tercio en rotavapor a presión reducida hasta que se formó de nuevo un precipitado. Se diluyó con aproximadamente 400 ml de acetona, se filtró de nuevo y el disolvente se extrajo de nuevo a presión reducida. El resto restante se recogió otra vez en aproximadamente 400 ml de acetona, se filtró y se extrajo el disolvente. Se obtuvieron 117 g de producto líquido estable a la cristalización que se utilizó en esta forma como catalizador de alofanatización.

Ejemplo 1: Aglutinante que contiene alofanato según la invención (NCO/OH=1,33:1)

En un matraz de vidrio de cuatro bocas de 500 ml con condensador de reflujo, baño de aceite calefactable, agitador mecánico, 0,5 (l/h) de circulación de aire, termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron 230,45 g de hexametildiisocianato (Desmodur® H, Bayer MaterialScience, Leverkusen) y 50 mg de fenotiazina y se calentó hasta 70°C. Se añadieron 25 mg de dilaurato de dibutilestano (Desmorapid Z, Bayer MaterialScience, Leverkusen) y se añadieron gota a gota 267,18 g de acrilato de hidroxipropilo de forma que la temperatura no superara 80°C. Se agitó hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico del 5,78%. Luego se añadieron 2,0 g de N,N-dimetilbencilamina y se agitó aproximadamente 5 minutos hasta que la muestra se homogeneizó. A continuación se añadieron 1,5 g de octoato de cinc (Borchi Kat 22 de la empresa Borchers GmbH, Langenfeld, DE) y se agitó a 80°C hasta que el contenido de NCO disminuyó por debajo del 0,2% (aproximadamente 16 horas). Se obtuvo una resina incolora con un contenido de NCO residual del 0,16% y una viscosidad de 39.500 mPas (23°C).

Ejemplo comparativo del Ejemplo 1: Aglutinante que contiene alofanato no según la invención (NCO/OH=1,33:1)

En un matraz de vidrio de cuatro bocas de 500 ml con condensador de reflujo, baño de aceite calefactable, agitador mecánico, 0,5 (l/h) de circulación de aire, termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron 231,16 g de hexametildiisocianato (Desmodur® H, Bayer MaterialScience, Leverkusen) y 50 mg de fenotiazina y se calentó hasta 70°C. Se añadieron 25 mg de dilaurato de dibutilestano (Desmorapid Z, Bayer MaterialScience, Leverkusen) y se añadieron gota a gota 268,01 g de acrilato de hidroxipropilo de forma que la temperatura no superara 80°C. Se agitó hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico del 5,77%. A continuación se elevó la temperatura hasta 80°C y durante 6 horas se dosificaron lentamente 0,75 g de 2-etilhexanoato de colina. Después de más de la mitad del tiempo se observó una clara exotermia que hizo necesario un enfriamiento de la mezcla. A pesar de esto la dosificación se completó y se agitó otras dos horas. Se obtuvo una resina incolora con un contenido de NCO residual del 0,1% y una viscosidad de 75.400 mPas (23°C).

Ejemplo 2: Aglutinante que contiene alofanato según la invención (NCO/OH= 1,25:1)

En un matraz de vidrio de cuatro bocas de 500 ml con condensador de reflujo, baño de aceite calefactable, agitador mecánico, 0,5 (l/h) de circulación de aire, termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron 221,95 g de hexametilendiisocianato y 50 mg de fenotiazina y se calentó hasta 70°C. Se añadieron 25 mg de dilaurato de dibutilestaño y se añadieron gota a gota 274,48 g de acrilato de hidroxipropilo de forma que la temperatura no superara 80°C. Se agitó hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico del 4,46%. Luego se añadieron 2,0 g de *N,N*-dimetilbencilamina y se agitó aproximadamente 5 minutos hasta que la muestra se homogeneizó. A continuación se añadieron 1,5 g de octoato de cinc (Borchi Kat 22 de la empresa Borchers GmbH, Langenfeld, DE) y se agitó a 80°C hasta que el contenido de NCO disminuyó por debajo del 0,2% (aproximadamente 17 horas). Se obtuvo una resina incolora con un contenido de NCO residual del 0,12% y una viscosidad de 24.000 mPas (23°C).

Ejemplo comparativo del Ejemplo 2: Aglutinante que contiene alofanato no según la invención (NCO/OH= 1,25:1)

En un matraz de vidrio de cuatro bocas de 500 ml con condensador de reflujo, baño de aceite calefactable, agitador mecánico, 0,5 (l/h) de circulación de aire, termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron 223,18 g de hexametilendiisocianato y 50 mg de fenotiazina y se calentó hasta 70°C. Se añadieron 25 mg de dilaurato de dibutilestaño y se añadieron gota a gota 276,00 g de acrilato de hidroxipropilo de forma que la temperatura no superara 80°C. Se agitó hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico del 4,46%. A continuación se dosificaron lentamente a 70°C durante 6 horas 0,75 g de 2-etilhexanoato de colina. Hacia el final del tiempo se observó una clara exotermia que hizo necesario un enfriamiento de la mezcla. A pesar de esto la dosificación se completó y se agitó otras dos horas. Se obtuvo una resina incolora con un contenido de NCO residual del 0,05% y una viscosidad de 35.800 mPas (23°C).

Ejemplo 3: Aglutinante que contiene alofanato según la invención (NCO/OH= 1,43:1)

En un matraz de vidrio de cuatro bocas de 500 ml con condensador de reflujo, baño de aceite calefactable, agitador mecánico, 0,5 (l/h) de circulación de aire, termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron 238,48 g de hexametilendiisocianato y 50 mg de fenotiazina y se calentó hasta 70°C. Se añadieron 25 mg de dilaurato de dibutilestaño y se añadieron gota a gota 258,06 g de acrilato de hidroxipropilo de forma que la temperatura no superara 80°C. Se agitó hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico del 7,19%. Luego se añadieron 1,88 g de *N,N*-dimetilbencilamina y se agitó aproximadamente 5 minutos hasta que la muestra se homogeneizó. A continuación se añadieron 1,5 g de octoato de cinc (Borchi Kat 22 de la empresa Borchers GmbH, Langenfeld, DE) y se agitó a 80°C hasta que el contenido de NCO disminuyó por debajo del 0,2% (aproximadamente 20 horas). Se obtuvo una resina incolora con un contenido de NCO residual del 0,19% y una viscosidad de 79.000 mPas (23°C).

Ejemplo comparativo del Ejemplo 3: Aglutinante que contiene alofanato no según la invención (NCO/OH= 1,43:1)

En un matraz de vidrio de cuatro bocas de 500 ml con condensador de reflujo, baño de aceite calefactable, agitador mecánico, 0,5 (l/h) de circulación de aire, termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron 239,74 g de hexametilendiisocianato y 50 mg de fenotiazina y se calentó hasta 70°C. Se añadieron 25 mg de dilaurato de dibutilestaño y se añadieron gota a gota 259,43 g de acrilato de hidroxipropilo de forma que la temperatura no superara 80°C. Se agitó hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico del 7,18%. A continuación se dosificaron lentamente a 70°C durante 6 horas 0,75 g de 2-etilhexanoato de colina. Después de más de la mitad del tiempo se observó una clara exotermia que hizo necesario un enfriamiento de la mezcla. A pesar de esto la dosificación se completó y se agitó otra hora más. Se obtuvo una resina incolora con un contenido de NCO residual del 0,0% y una viscosidad de 125.000 mPas (23°C).

Ejemplo 4: Aglutinante que contiene alofanato según la invención (NCO/OH=1,33:1), procedimiento con sólo un catalizador, sin dilaurato de dibutilestaño

En un matraz de vidrio de cuatro bocas de 500 ml con condensador de reflujo, baño de aceite calefactable, agitador mecánico, 0,5 (l/h) de circulación de aire, termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron 229,93 g de hexametilendiisocianato (Desmodur® H, Bayer MaterialScience, Leverkusen) y 50 mg de fenotiazina y se calentó hasta 70°C. Luego se añadieron inicialmente 1,5 g de octoato de cinc (Borchi Kat 22 de la empresa Borchers GmbH, Langenfeld, DE), a continuación 1,94 g de *N,N*-dimetilbencilamina y se añadieron gota a gota 266,58 g de acrilato de hidroxipropilo de forma que la temperatura no superara 80°C. Después de terminar la adición luego se agitó a 80°C hasta que el contenido de NCO disminuyó por debajo del 0,2% (aproximadamente 24 horas). Se obtuvo una resina incolora con un contenido de NCO residual del 0,13% y una viscosidad de 38.200 mPas (23°C).

Ejemplo 5: Formulación de barniz y barniz

Una parte del producto del Ejemplo 1 se mezcló perfectamente con 3,0% del fotoiniciador Darocur® 1173 (fotoiniciador, producto comercial de Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE). Mediante una rasqueta para huesos con

una ranura de 90 μm la mezcla se aplicó como una fina película sobre una placa de vidrio. Después de la irradiación UV (emisor de mercurio de media presión, IST Metz GmbH, Nürtingen, DE, 750 mJ/cm^2) se obtuvo un recubrimiento duro transparente que apenas pudo arañarse en diez movimientos hacia adelante y hacia atrás mediante lana de acero (tipo 0/0/0) con una fuerza de 500 g dirigida sobre la película.

5 **Resumen:**

Ej./Ej. comp.	NCO/OH	Viscosidad según la invención	Viscosidad no según la invención
1/1	1,33:1,0	39.500 mPas	75.400 mPas
2/2	1,25:1,0	24.000 mPas	35.800 mPas
3/3	1,43:1,0	79.000 mPas	125.000 mPas
4/1	1,33:1,0	38.200 mPas	75.400 mPas

En todos los ejemplos la viscosidad de los aglutinantes preparados con octoato de cinc y amina según la invención se encuentra en solo el 50-70% de la viscosidad de los productos no según la invención. Durante la síntesis tampoco se produjo ningún pico de clara exotermia, lo que representa una clara ventaja técnica de procedimiento.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de alofanatos de curado por radiación con contenidos de monómero residual inferiores al 0,5% en peso y un contenido de NCO inferior al 1% en peso, en el que a partir de

A) compuestos que contiene grupos isocianato,

5 B) compuestos con funcionalidad hidroxí que presentan grupos que reaccionan por polimerización bajo la acción de radiación actínica con compuestos etilénicamente insaturados (grupos de curado por radiación) y

C) dado el caso otros compuestos con grupos reactivos con NCO

D) dado el caso en presencia de un catalizador

10 se forman uretanos que contienen grupos NCO con grupos de curado por radiación que a continuación se hacen reaccionar sin más adición de compuestos que contienen grupos isocianato en presencia

E) de octoato de cinc y

F) una amina terciaria

ascendiendo la relación de grupos NCO de los compuestos de A) con respecto a los grupos OH de los compuestos de B) y dado el caso C) a 1,45 : 1,0 a 1,1 : 1,0.

15 2.- Procedimiento para la preparación de alofanatos de curado por radiación según la reivindicación 1, caracterizado porque en el componente F) se utiliza una amina terciaria que contiene al menos nueve átomos de carbono y no contiene ninguna funcionalidad más.

20 3.- Procedimiento para la preparación de alofanatos de curado por radiación según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en el componente A) se utiliza hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI) y/o 4,4'-diisocianatod ciclohexilmetano.

4.- Procedimiento para la preparación de alofanatos de curado por radiación según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en el componente B) están contenidos (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y/o (met)acrilato de hidroxibutilo.

25 5.- Procedimiento para la preparación de alofanatos de curado por radiación según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la relación de grupos NCO de los compuestos de A) con respecto a los grupos OH de los compuestos de B) y dado el caso C) asciende a 1,35 : 1,0 a 1,3 : 1,0.

6.- Procedimiento para la preparación de alofanatos de curado por radiación según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la alofanatización se lleva a cabo hasta que el producto final presenta un contenido de NCO inferior al 0,2% en peso.

30 7.- Alofanatos de curado por radiación que pueden obtenerse según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6.

8.- Uso de los alofanatos de curado por radiación según la reivindicación 7 en la preparación de recubrimientos y barnices, así como adhesivos, tintas de imprenta, resinas coladas, masas dentales, ensimajes, fotolacas, sistemas de estereolitografía, resinas para materiales compuestos y pastas para juntas.

35 9.- Agente de recubrimiento que contiene

a) uno o varios de los alofanatos de curado por radiación según la reivindicación 7,

b) dado el caso uno o varios poliisocianatos con grupos isocianato libres o bloqueados que están libres de grupos que reaccionan por polimerización bajo la acción de radiación actínica con compuestos etilénicamente insaturados,

40 c) dado el caso otros compuestos distintos de los de a) que presentan grupos que reaccionan por polimerización bajo la acción de radiación actínica con compuestos etilénicamente insaturados y dado el caso grupos NCO libres o bloqueados,

d) dado el caso uno o varios compuestos que contienen hidrógeno activo que reaccionan con isocianatos,

e) iniciadores,

f) dado el caso disolventes y

g) dado el caso coadyuvantes y aditivos.

10.- Sustratos recubiertos con recubrimientos que pueden obtenerse usando alofanatos de curado por radiación según la reivindicación 7.