

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 919**

51 Int. Cl.:
C08G 18/78 (2006.01)
C09D 175/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05020859 .4**
96 Fecha de presentación: **24.09.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1645582**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.04.2006**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE ALOFANATOS DE BAJA VISCOSIDAD CON GRUPOS ENDURECIBLES ACTÍNICAMENTE.**

30 Prioridad:
07.10.2004 DE 102004048873

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.11.2011

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

72 Inventor/es:
Ludewig, Michael, Dr. y
Weikard, Jan, Dr.

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 368 919 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de alofanatos de baja viscosidad con grupos endurecibles actínicamente

La presente invención se refiere a un procedimiento simplificado para la fabricación de productos de reacción de baja viscosidad de poliisocianatos que contienen grupos que reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados activados bajo la acción de radiación actínica.

El endurecimiento de sistemas de recubrimiento que portan 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 endurecimiento más rápidos en la tecnología de recubrimientos. Los agentes de recubrimiento basados en este principio se designan por tanto como sistemas de endurecimiento o endurecibles por radiación o actínicamente.

Debido a los requisitos ecológicos y económicos de los sistemas de lacado modernos de usar lo menos posible o incluso nada de disolvente orgánico para el ajuste de la viscosidad, existe el deseo de usar materia prima de laca ya de baja viscosidad. Son conocidos para ello desde hace tiempo los poliisocianatos con estructura alofanato como se describen, entre otros, en el documento EP-A 0.682.012

En la industria, se fabrican estos mediante la 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 separación del diisocianato que no ha reaccionado mediante destilación a vacío. Según el documento DE-A 19.860.041, este modo de proceder puede llevarse a cabo también con compuestos OH-funcionales con dobles enlaces activados como, por ejemplo, acrilatos de hidroxialquilo, pero aparecen dificultades para la fabricación de productos especialmente pobres en monómeros. Ya que la etapa de destilación debe desarrollarse a temperaturas de hasta 135°C para poder reducir suficientemente el contenido de isocianato residual (<0,5% en peso del monómero residual), pueden reaccionar ya durante la purificación dobles enlaces con polimerización iniciada térmicamente, de modo que no se obtienen ya productos perfectos.

La fabricación de aglutinantes pobres en monómeros que contienen alofanato y endurecibles por radiación basados en poliuretano se describe en los documentos EP-A 0.867.457 y US-A 5.739.251. Estos aglutinantes no portan sin embargo dobles enlaces activados, sino grupos aliléter no reactivos (de estructura R-O-CH₂-CH=CH₂). Por tanto, es necesaria la adición de diluyentes reactivos (ésteres de ácido acrílico de bajo peso molecular) que aportan la reactividad UV necesaria.

Igualmente, tampoco han faltado intentos para fabricar alofanatos indirectamente, a partir de otros derivados de isocianato como uretanos e isocianatos. Así, se describe en el documento EP-A 0.825.211 un procedimiento para la constitución de estructuras de alofanato a partir de oxadiazintrionas, en el que no se mencionan aquí sin embargo derivados endurecibles por radiación con dobles enlaces activados. Se describe en el documento DE-A-10.246.512 la aplicación a las situaciones especiales de sistemas endurecibles por radiación.

Un modo adicional es la apertura de uretdionas (véanse "Proceedings of the International Waterborne, High-Solids and Powder Coatings Symposium 2001", 28°, 405-419, así como el documento US-A 2003 0153713) hasta estructuras de alofanato, que podría aplicarse igualmente ya con éxito a sistemas endurecibles por radiación. (documento DE-A-102004012903).

Ambos modos requieren materias primas enriquecidas como materiales de partida y conducen sólo a un producto alofanato rico en productos secundarios.

El documento US-A 5.777.024 describe la fabricación de alofanatos endurecibles por radiación de baja viscosidad mediante una reacción de monómeros hidroxifuncionales, que portan dobles enlaces activados, con grupos isocianato de isocianuratopoliisocianatos ya modificados con alofanato. Los restos unidos por los grupos alofanato están a este respecto saturados, con lo que se renuncia a una posible alta funcionalidad.

Se describe en el documento EP-B 694.531 un procedimiento multietapa para la fabricación de alofanatos hidrofílicos con grupos endurecibles por radiación. A este respecto, se fabrica sin embargo en primer lugar un uretano NCO- y acrilatofuncional que se hidrofílica entonces y a continuación se alofanatiza después de la adición de otro uretano NCO- y acrilatofuncional. Se dan como temperaturas de procedimiento para la alofanatización temperaturas de 100 a 110°C.

Era entonces el objetivo de la presente invención poner a disposición como aglutinante endurecible por radiación una mezcla de alofanatos de alta funcionalidad exentos de grupos NCO basados en materias primas fácilmente disponibles en un proceso a temperatura moderada de menos de 100°C sin etapa de destilación y con grupos reticulables mediante radiación actínica (grupos endurecibles por radiación), debiendo presentar estos un contenido residual de monómeros de diisocianato de menos de 0,5% en peso. La viscosidad de este producto debe ser a este respecto tan baja, es decir inferior a 200.000 mPas a 23°C, que sea posible un procesamiento a temperatura ambiente también sin adición de disolvente.

Se ha encontrado ahora que pueden fabricarse dichos alofanatos endurecibles por radiación simplemente observando determinadas relaciones de NCO/OH en la fabricación.

Es objeto de la invención un procedimiento para la fabricación de alofanatos endurecibles por radiación con contenidos de monómeros residuales de menos de un 0,5% en peso y un contenido de NCO de menos de un 1% en peso, en el que a partir de

A) compuestos que contienen grupos isocianato,
 B) compuestos hidroxifuncionales que presentan grupos que reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de radiación actínica (grupos endurecibles por radiación) y

C) eventualmente otros compuestos con grupos reactivos con NCO,

D) eventualmente en presencia de un catalizador,

se forman uretanos que contienen grupos NCO con grupos endurecibles por radiación, que a continuación se hacen reaccionar sin adiciones adicionales con compuestos que contienen grupos isocianato en presencia de

E) un catalizador de alofanatización,

en el que la relación de grupos NCO de los compuestos A) a grupos OH de los compuestos B) y eventualmente C) asciende a 1,45 : 1,0 a 1,1 : 1,0.

Son además un objeto de la invención los aglutinantes obtenidos según el procedimiento según la invención.

Preferiblemente, la relación de grupos NCO de los compuestos A) a grupos OH de los compuestos B) y eventualmente 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.

Se tienen en consideración como compuestos que contienen isocianato A) poliisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos. Los poliisocianatos adecuados son compuestos de fórmula $Q(NCO)_n$ con un peso molecular medio numérico inferior a 800 g/mol, en la que n significa un número de 2 a 4, Q un resto hidrocarburo aromático C_8-C_{15} , un resto hidrocarburo alifático C_4-C_{12} o un resto hidrocarburo cicloalifático C_6-C_{15} . Por ejemplo, son adecuados diisocianatos del grupo de 2,4-/2,6-toluidiisocianato (TDI), metilendifenildiisocianato (MDI), triisocianatononano (TIN), naftildiisocianato (NDI), 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, 3-isocianatometil-3,3,5-trimetilciclohexilisocianato (isoforondiisocianato= IPDI), tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (HDI), 2-metilpentametilendiisocianato, 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato (THDI), dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildiclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-2,2-diclohexilpropano, 3-isocianatometilo-1-metil-1-isocianatociclohexano (MCI), 1,3-diisocianato-4-metilciclohexano, 1,3-diisocianato-2-metilciclohexano y $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m- o -p-xililendiisocianato (TMXDI), así como mezclas compuestas por estos compuestos.

Son igualmente adecuados como compuestos que contienen isocianato A) los productos de reacción de los isocianatos anteriormente citados consigo mismos o entre sí hasta uretidionas o isocianuratos. Se citan como ejemplos Desmodur® N3300, Desmodur® N3400 o Desmodur® N3600 (todos de Bayer MaterialScience, Leverkusen, Alemania).

Son además adecuados como compuestos que contienen isocianato A) los productos de reacción de los isocianatos anteriormente citados con otros compuestos reactivos con isocianato hasta prepolímeros. Dichos compuestos reactivos con isocianato son, sobre todo, polioles como, por ejemplo, polieterpolioles, poliesterpolioles, policarbonatopolioles y alcoholes polihidroxílicos. Pueden utilizarse como polioles compuestos hidroxílicos de alto peso molecular y, en cantidad secundaria, también de bajo peso molecular.

Los compuestos del componente A) pueden utilizarse por consiguiente directamente en el procedimiento según la invención o fabricarse a partir de un precursor cualquiera mediante reacción previa antes de llevar a cabo el procedimiento según la invención.

Se prefiere como componente A) el uso de diisocianatos monoméricos. Se prefiere muy especialmente el uso de hexametildiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI) y/o 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano.

Se entiende por radiación actínica la radiación electromagnética ionizante, particularmente radiación electrónica, radiación UV, así como luz visible ("Roche Lexikon Medizin", 4ª edición; Urban & Fischer Verlag, Múnich 1999).

Se entiende por grupos que reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de radiación actínica (grupos endurecibles por radiación) en el marco de la presente invención los grupos viniléter, maleinilo, fumarilo, malinimida, dicitlopentadienilo, acrilamida, acrílo y metacrilo, siendo estos preferiblemente grupos viniléter, acrilato y/o metacrilato, y con especial preferencia grupos acrilato.

Son ejemplos de compuestos del componente B) que contienen grupos hidroxilo adecuados (met)acrilato de 2-hidroxietilo, mono(met)acrilato de poli(óxido de etileno) (por ejemplo, PEA6/PEM6; Laporte Performance Chemicals Ltd., RU), mono(met)acrilato de poli(óxido de propileno) (por ejemplo, PPA6, PPM5S; Laporte Performance Chemicals Ltd., RU), mono(met)acrilato de poli(óxido de alquileo) (por ejemplo, PEM63P, Laporte Performance Chemicals Ltd., RU), mono(met)acrilato de poli(ϵ -caprolactona) como, por ejemplo, Tone M100® (Dow, Schwalbach, Alemania), (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, hidroxibutilviniléter, (met)acrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo, monoacrilatos, diacrilatos o acrilatos lo más superiores posibles hidroxifuncionales como, por ejemplo, di(met)acrilato de glicerina, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritrita o penta(met)acrilato de dipentaeritrita, que son accesibles mediante la reacción de alcoholes polihidroxílicos eventualmente alcoxilados como trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita o dipentaeritrita.

Son igualmente adecuados también como constituyentes de B) alcoholes que se obtienen a partir de la reacción de ácidos que contienen un doble enlace con compuestos epoxídicos que contienen eventualmente un doble enlace como, por ejemplo, los productos de reacción de ácido (met)acrílico con (met)acrilato de glicidilo o bisfenol-A-diglicidiléter.

Además, pueden utilizarse igualmente alcoholes insaturados que se obtienen a partir de la reacción de anhídridos de ácido eventualmente insaturados con compuestos hidroxílicos y epoxídicos que contienen eventualmente grupos acrilato. Son ejemplos de estos los productos de reacción de anhídrido del ácido maleico con (met)acrilato de 2-hidroxietilo y (met)acrilato de glicidilo.

Con especial preferencia, los compuestos del componente B) corresponden al tipo anteriormente citado 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 OH-funcionales del componente B), pueden utilizarse también en el procedimiento según la invención otros compuestos C) que son distintos de los B) y presentan grupos reactivos con NCO como, por ejemplo, OH, SH o NH.

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

Pueden usarse conjuntamente también como componente C) compuestos no reactivos bajo la acción de radiación actínica como, por ejemplo, polieterpolioles, poliesterpolioles, policarbonatopolioles y alcoholes polihidroxílicos para influir en las propiedades de producto. Pueden utilizarse como polioles compuestos hidroxílicos de alto peso molecular y, en cantidades secundarias, también de bajo peso molecular.

Los compuestos hidroxílicos de alto peso molecular comprenden los hidroxipoliésteres, hidroxipoliéteres, hidroxipolitióéteres, hidroxipoliacetales, hidroxipolicarbonatos, alcoholes grasos diméricos y/o esteramidas habituales en la química del poliuretano, respectivamente de pesos moleculares medios de 400 a 8 000 g/mol, preferiblemente aquellos de pesos moleculares medios numéricos de 500 a 6.500 g/mol. Son compuestos hidroxílicos de alto peso molecular preferidos hidroxipoliésteres, hidroxipoliéteres e hidroxipolicarbonatos.

Pueden usarse como compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular los polioles habituales en la química del poliuretano de pesos moleculares de 62 a 399, como etilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 1,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, bis(hidroximetil)tríciclo[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, pentaeritrita, quinita, manita, sorbita, metilglucósido y 4,3,6-dianhidrohexita.

Son adecuados como polieterpolioles los poliéteres habituales en la química del poliuretano como, por ejemplo, los compuestos de adición o adición mixta, fabricados usando moléculas iniciadoras di- a hexafuncionales como agua o los polioles anteriormente citados o aminas que presentan 1 a 4 enlaces NH, de tetrahidrofurano, óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxidos de butileno o epiclorhidrina, particularmente de óxido de etileno y/o epiclorhidrina, particularmente de óxido de etileno y/u óxido de propileno. Se prefieren óxido de propileno-poliéteres que presentan de media 2 a 4 grupos hidroxilo que pueden contener hasta un 50% en peso de unidades de poli(óxido de etileno) incorporadas.

Son adecuados como poliesterpolioles, por ejemplo, productos de reacción de alcoholes polihidroxílicos, preferiblemente dihidroxílicos y eventualmente además trihidroxílicos con ácidos carboxílicos polibásicos, preferiblemente dibásicos. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, pueden usarse también los correspondientes anhídridos de ácido policarboxílico o los correspondientes ésteres de ácido policarboxílico de alcoholes inferiores o sus mezclas para la fabricación de los poliésteres. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y estar eventualmente sustituidos, por ejemplo por átomos de halógeno, y/o ser insaturados. Se citan como ejemplos ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido

succínico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido trimelítico, anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido tetrahidroftálico, anhídrido del ácido glutárico, anhídrido del ácido tetracloroftálico, anhídrido del ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido del ácido maleico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos grasos diméricos y triméricos como ácido oleico, eventualmente en mezcla con ácidos grasos monoméricos, éster dimetilico del ácido tereftálico o éster bisglicólico del ácido tereftálico.

Se prefieren hidroxipoliésteres que funden por debajo de 60°C con 2 o 3 grupos OH terminales.

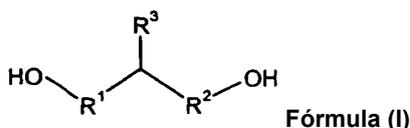
Son policarbonatopolioles tenidos en cuenta los obtenibles mediante reacción de derivados de ácido carbónico, por ejemplo carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno, con dioles. Se tienen en cuenta como dichos dioles, por ejemplo, etilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, bis(hidroximetil)tricyclo[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 citados. Preferiblemente, el componente diol contiene de 40 a 100% en peso de hexanodiol, preferiblemente 1,6-hexanodiol y/o derivados de hexanodiol, preferiblemente aquellos que presentan, además de grupos OH terminales, grupos éter o éster, por ejemplo, productos que se han obtenido mediante la reacción de 1 mol de hexanodiol con al menos 1 mol, preferiblemente 1 a 2 mol, de caprolactona según el documento DE-A 1.770.245, o mediante eterificación de hexanodiol consigo mismo hasta dihexilenglicol o trihexilenglicol. La fabricación de dichos derivados es conocida, por ejemplo, por el documento DE-A 1.570.540. También pueden muy bien utilizarse los poliéter-policarbonatodioles descritos en el documento DE-A 3.717.060.

Los hidroxipolicarbonatos deben ser esencialmente lineales. Sin embargo, pueden ramificarse ligeramente también eventualmente mediante la incorporación de componentes polifuncionales, particularmente polioles de bajo peso molecular. Son adecuados para ello, por ejemplo, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, glicerina, 1,2,4-butanotriol, pentaeritrita, quinina, manita, sorbita, metilglucósido y 4,3,6-dianhidrohexita.

Pueden incorporarse también grupos de acción hidrofílica, particularmente cuando se pretende el uso en un medio acuoso, por ejemplo en una laca acuosa. 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 catiónicos, aniónicos o no iónicos son aquellos que contienen, por ejemplo, grupos sulfonio, amonio, fosfonio, fosfonio, carboxilato, sulfonato, fosfonato o grupos que pueden transformarse mediante formación de sal en los grupos anteriormente citados (grupos potencialmente iónicos) o grupos poliéter, y que pueden incorporarse mediante los grupos reactivos con isocianato presentes. Son grupos reactivos con isocianato adecuados preferidos los grupos hidroxilo y amina.

Son compuestos que contienen grupos iónicos o potencialmente iónicos adecuados como componentes constituyentes hidrófilos, 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-aminoetilamino)etanosulfónico, ácido etilendiaminpropilsulfónico o etilendiaminobutilsulfónico, 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 y 2-buten-1,4-diol, polietersulfonato, el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO₃, por ejemplo, descrito en el documento DE-A 2.446.440 (páginas 5-9, fórmulas I-III), así como unidades estructurales transformables en grupos catiónicos como *N*-metildietanolamina. Son compuestos iónicos o potencialmente iónicos preferidos aquellos que disponen de grupos carboxilo o carboxilato y/o sulfonato y/o amonio. Son compuestos iónicos especialmente preferidos aquellos que contienen grupos carboxilo y/o sulfonato como grupos iónicos o potencialmente iónicos, como las sales de *N*-(2-aminoetil)-β-alanina, ácido 2-(2-aminoetilamino)etanosulfónico o el producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0.916.647, ejemplo 1), así como ácido dimetilolpropiónico.

Son compuestos de acción hidrofílica no iónicos adecuados, por ejemplo, polioxialquilenéteres que contienen al menos un grupo hidroxilo o amino. Estos poliéteres contienen una proporción de un 30% en peso a 100% en peso de unidades estructurales que derivan del óxido de etileno. Se tienen en cuenta poliéteres constituidos linealmente 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 alifático, cicloalifático o aromático difuncional de 1 a 18 átomos de C, que puede estar interrumpido por oxígeno y/o azufre, y

R³ representa un resto poli(óxido de etileno) alcoxiterminal.

Son compuestos de acción hidrofizante no iónicos, por ejemplo también, poli(óxido de alquileo)polieteralcoholes monohidroxílicos que presentan de media estadística 5 a 70, preferiblemente 7 a 55, unidades de óxido de etileno por molécula, como son accesibles de modo conocido mediante la alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (por ejemplo, en "Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie", 4ª edición, vol.19, Verlag Chemie, Weinheim, pág. 31-38).

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, dietilenglicolmonoalquiléteres como, por ejemplo, dietilenglicolmonobutiléter, alcoholes insaturados como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleico, alcoholes aromáticos como fenol, cresoles o metoxifenoles isoméricos, alcoholes aralífáticos como alcohol bencílico, alcohol anisílico o alcohol cinámico, monoaminas secundarias como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o dicitlohexilamina, así como aminas secundarias heterocíclicas como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol. Son moléculas iniciadoras preferidas los monoalcoholes saturados. Se prefiere especialmente usar dietilenglicolmonobutiléter como molécula iniciadora.

Son óxidos de alquileo particularmente adecuados para la reacción de alcoxilación óxido de etileno y óxido de propileno, que pueden utilizarse en cualquier orden o también en mezcla en la reacción de alcoxilación.

En los poli(óxidos de alquileo)-polieteralcoholes, se trata de poli(óxidos de etileno)-poliéteres puros o de poli(óxidos de alquileo)-poliéteres mixtos cuyas unidades de óxido de alquileo están compuestas al menos por un 30% en moles, preferiblemente al menos un 40% en moles, de unidades de óxido de etileno. Son compuestos no iónicos preferidos los poli(óxidos de alquileo)-poliéteres mixtos monofuncionales que presentan al menos un 40% en moles de unidades de óxido de etileno y como máximo un 60% en moles de óxido de propileno.

Particularmente con el uso de un agente hidrofizante que contiene grupos iónicos, debe comprobarse su influencia sobre la actividad de los catalizadores D) y sobre todo E). Por esa razón, se prefieren agentes hidrofizantes no iónicos.

Se tienen en cuenta como compuestos del componente catalizador D) los catalizadores de uretanización conocidos por el especialista como compuestos organoestánicos o catalizadores amínicos. Se citan como ejemplos de compuestos organoestánicos: diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, bisacetato de dibutilestaño y carboxilatos de estaño como, por ejemplo, octoato de estaño. Los catalizadores de estaño citados pueden usarse eventualmente en combinación con catalizadores amínicos como aminosilanos o 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano.

Se prefiere especialmente utilizar en D) dilaurato de dibutilestaño como catalizador de uretanización.

Se usa conjuntamente en el procedimiento según la invención el componente catalizador D) generalmente en cantidades de 0,001 a 5,0% en peso, preferiblemente de 0,001 a 0,1% en peso, y con especial preferencia de 0,005 a 0,05% en peso, referido al contenido residual del producto del procedimiento.

Pueden usarse como catalizador E) los catalizadores de alofanatización en sí conocidos por el especialista, como las sales de cinc octoato de cinc, acetilacetato de cinc y 2-etilcaproato de cinc, o compuestos de tetraalquilamonio como hidróxido de N,N,N-trimetil-N-2-hidroxiopropilamonio, 2-etilhexanoato de N,N,N-trimetil-N-2-hidroxiopropilamonio o 2-etilhexanoato de colina. Se prefiere el uso de compuestos de tetraalquilamonio, con especial preferencia de los alcanatoatos de tetraalquilamonio y con muy especial preferencia de 2-etilhexanoato de colina como catalizadores de alofanatización.

El catalizador de alofanatización se utiliza en cantidades de 0,001-5,0% en peso, preferiblemente de 0,01-1,0% en peso, y con especial preferencia de 0,05-0,5% en peso, referido al contenido de materia sólida del producto del procedimiento.

En principio, puede usarse ya para la reacción de uretanización en D) el catalizador de alofanatización E) y simplificar el modo de proceder en dos etapas a una reacción de una etapa. Sin embargo, esto no se prefiere, de modo que el catalizador de alofanatización se añade entonces solo cuando los grupos uretano hayan reaccionado total o parcialmente hasta grupos alofanato.

El catalizador E) puede añadirse en una porción de una vez o también en porciones o también de forma continua. Se prefiere una adición en porciones o continua para evitar picos de temperatura y reacciones de polimerización indeseadas inducidas por los mismos de los grupos endurecibles por radiación. Se prefiere especialmente añadir el catalizador E) a una velocidad de 200-600 ppm/h y agitar adicionalmente la preparación de reacción hasta la terminación de la alofanatización, hasta alcanzar el contenido de NCO deseado del producto final.

Preferiblemente, se realiza la reacción de alofanatización hasta que el contenido de NCO del producto se encuentra por debajo de un 0,5% en peso, con especial preferencia por debajo de un 0,1% en peso.

5 En principio, es posible hacer reaccionar el contenido residual de grupos NCO con compuestos reactivos con NCO como, por ejemplo, alcoholes, después de terminada la reacción de alofanatización. Así, se obtienen productos con contenidos de NCO muy especialmente bajos.

Es también posible depositar los catalizadores D) y/o E) sobre materiales de soporte según procedimientos conocidos por el especialista y usarlos como catalizadores heterogéneos.

En el procedimiento según la invención, pueden utilizarse opcionalmente en cualquier punto disolventes o diluyentes reactivos.

10 Son disolventes adecuados los inertes frente a los grupos funcionales presentes del producto del procedimiento desde el momento de la adición hasta el final del procedimiento. Son adecuados, por ejemplo, los disolventes usados en la industria de lacas como hidrocarburos, cetonas y ésteres, por ejemplo, tolueno, xileno, isooctano, acetona, butanona, metilisobutilcetona, acetato de etilo, acetato de butilo, tetrahidrofurano, *N*-metilpirrolidona, dimetilacetamida y dimetilformamida, no añadiéndose preferiblemente sin embargo ningún disolvente.

15 Pueden usarse conjuntamente como diluyentes reactivos compuestos que (co)polimericen igualmente en el endurecimiento UV y por tanto se incorporen conjuntamente a la red polimérica y sean inertes frente a grupos NCO. Dichos diluyentes reactivos se describen ejemplarmente 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. Estos pueden ser ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico, preferiblemente de ácido acrílico, con alcoholes mono- o
20 polifuncionales. Son adecuados como alcoholes, por ejemplo, los butanoles, pentanoles, hexanoles, heptanoles, octanoles, nonanoles y decanoles isoméricos, y además alcoholes cicloalifáticos como isobornol, ciclohexanol y ciclohexanoles alquilados, dicitlopentanol, alcoholes arilalifáticos como fenoxietanol y nonilfeniletanol, así como alcoholes tetrahidrofurfurílicos. Pueden usarse además derivados alcoxilados de estos alcoholes. Son alcoholes
25 dihidroxílicos adecuados, por ejemplo, alcoholes como etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol isoméricos, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2-etilhexanodiol y tripropilenglicol o también derivados alcoxilados de estos alcoholes. Son alcoholes dihidroxílicos preferidos 1,6-hexanodiol y tripropilenglicol. Son alcoholes trihidroxílicos adecuados glicerina o trimetilolpropano o sus derivados alcoxilados. Son alcoholes tetrahidroxílicos pentaeritritol o sus derivados alcoxilados.

30 Los aglutinantes según la invención deben estabilizarse frente a la polimerización anticipada. Por tanto, se añaden como constituyentes de los componentes A) o B) antes y/o durante la reacción estabilizantes que inhiben la polimerización. Se prefiere a este respecto el uso de fenotiazina. Son otros estabilizantes posibles fenoles como para-metoxifenol, 2,5-di-*terc*-butilhidroquinona o 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol. Son también adecuados para la estabilización compuestos de *N*-oxilo como, por ejemplo, *N*-óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiridina (TEMPO) o sus derivados. Igualmente, pueden incorporarse los estabilizantes también químicamente con el aglutinante, a este
35 respecto, son adecuados compuestos de las clases anteriormente citadas, particularmente cuando portan otros grupos alcohol alifáticos libres o grupos amina primarios o secundarios y por tanto pueden unirse químicamente por grupos uretano o urea con compuestos del componente A). Es especialmente adecuado para ello el *N*-óxido de 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina.

40 Se utilizan en cambio menos preferiblemente en E) otros estabilizantes como, por ejemplo, compuestos de la clase HALS (HALS= fotoestabilizantes de amina impedida), ya que como es sabido no posibilitan una estabilización tan eficaz y más bien pueden conducir a una polimerización radicalica "latente" de grupos insaturados.

Los estabilizantes se eligen de modo que sean estables bajo la influencia de los catalizadores D) y E) y no reaccionen en las condiciones de reacción con un componente del procedimiento según la invención. Esto puede conducir a la pérdida de propiedades de estabilización.

45 Para la estabilización de la mezcla de reacción, particularmente de los grupos insaturados frente a la polimerización anticipada, puede conducirse un gas que contiene oxígeno, preferiblemente aire, en y/o sobre la mezcla de reacción. Se prefiere que el gas posea una proporción lo más baja posible de humedad para impedir una reacción indeseada en presencia de isocianato.

50 En general, se añade un estabilizante durante la fabricación del aglutinante según la invención y, al final, para alcanzar una estabilidad a largo plazo, se estabiliza después otra vez con un estabilizante fenólico y eventualmente se satura el producto de reacción con aire.

En el procedimiento según la invención, se utiliza el componente estabilizante típicamente en cantidades de 0,001 a 5,0% en peso, preferiblemente de 0,01 a 2,0% en peso, y con especial preferencia de 0,05 a 1,0% en peso, referido al contenido residual del producto del procedimiento.

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

Es irrelevante si se llevan a cabo una o ambas etapas del procedimiento según la invención de forma continua, por ejemplo, en un mezclador estático, extrusor o amasador o de forma discontinua, por ejemplo, en un reactor agitado.

Preferiblemente, se lleva a cabo el procedimiento según la invención en un reactor agitado.

5 Puede seguirse el desarrollo de la reacción mediante aparatos de medida adecuados instalados en el recipiente de reacción y/o mediante análisis de las muestras extraídas. Son conocidos por el especialista procedimientos adecuados. Se trata, por ejemplo, de medidas de viscosidad, medidas del contenido de NCO, del índice de difracción, del contenido de OH, cromatografía de gases (CG), espectroscopia de resonancia magnética (RMN), espectroscopia infrarroja (IR) y espectroscopia infrarroja cercana (IRC). Se prefiere el control IR de los grupos NCO
10 libres presentes (para los grupos NCO alifáticos, bandas de aprox. $\nu = 2272 \text{ cm}^{-1}$) y análisis de CG de compuestos A), B) y C) que no hayan reaccionado.

En principio, es posible llevar a cabo el procedimiento según la invención en una etapa, trabajando con un catalizador o una mezcla de catalizadores que catalice tanto la reacción de uretanización como la de alofanatización. A este respecto, pueden llevarse a cabo paralelamente la uretanización y alofanatización. Este modo de proceder no es sin embargo preferido.

15 Los alofanatos insaturados obtenibles según el procedimiento según la invención, particularmente los basados en el HDI utilizado preferiblemente, presentan preferiblemente viscosidades de cizallamiento a 23°C de $\leq 150.000 \text{ mPas}$, con especial preferencia de $\leq 80.000 \text{ mPas}$.

20 Los alofanatos insaturados obtenibles según el procedimiento según la invención, particularmente los basados en el HDI utilizado preferiblemente, presentan preferiblemente pesos moleculares medios numéricos M_n de 600 a 3000 g/mol, con especial preferencia de 650 a 1500 g/mol.

Los alofanatos insaturados obtenibles según el procedimiento según la invención presentan preferiblemente contenidos de monómeros de diisocianato o triisocianato inferiores a 0,5% en peso, con especial preferencia inferiores a 0,1% en peso.

25 Los alofanatos endurecibles por radiación según la invención pueden usarse para la fabricación de recubrimientos y lacas así como adhesivos, tintas de impresión, resinas de moldeo, masas dentales, colas, fotorresistencias, sistemas de estereolitografía, resinas para materiales combinados y masas de sellado. En el caso de pegado o sellado, es sin embargo un prerrequisito que, en el endurecimiento por radiación UV, al menos uno de los dos sustratos a pegar o sellar entre sí sea permeable a la radiación UV, o sea, generalmente, que sea transparente. En la radiación electrónica, hay que estimar una suficiente permeabilidad a los electrones. Se prefiere el uso en lacas y
30 recubrimientos.

Son otro objeto de la invención recubrimientos que contienen

- a) uno o más alofanatos endurecibles por radiación según la invención,
- b) eventualmente uno o más poliisocianatos con grupos isocianato libres o bloqueados, que están exentos de grupos que reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados por la acción de radiación
35 actínica,
- c) eventualmente otros compuestos distintos de los de a), que presentan grupos que reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de radiación actínica y eventualmente grupos NCO libres o bloqueados,
- d) eventualmente uno o varios compuestos que contienen hidrógeno activo que reaccionan con isocianatos,
- 40 e) iniciadores,
- f) eventualmente disolventes y
- g) eventualmente coadyuvantes y aditivos.

45 Los poliisocianatos del componente b) son en sí conocidos por el especialista. Preferiblemente, se usan aquí con compuestos modificados eventualmente con grupos isocianurato, alofanato, biuret, uretdiona y/o iminoxadiazintriona basados en hexametildiisocianato, isoforondiisocianato, 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano y/o trimetilhexametildiisocianato.

Los grupos NCO pueden estar bloqueados también a este respecto, empleándose como agentes bloqueantes los componentes ya citados en la descripción del componente A).

50 Pertenecen a los compuestos del componente C) compuestos como, particularmente, acrilatos de uretano, preferiblemente basados en hexametildiisocianato, isoforondiisocianato, 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano y/o trimetilhexametildiisocianato, que pueden estar modificados eventualmente con grupos isocianurato, alofanato,

biuret, uretdiona y/o iminooxadiazintrona, que no presentan funciones que contienen hidrógeno activo reactivas frente a grupos isocianato.

Los uretanoacrilatos que contienen NCO son comercialmente obtenibles en Bayer AG, Leverkusen, Alemania, como Roskydal® UA VP LS 2337, Roskydal® UA VP LS 2396 o Roskydal® UA XP 2510.

- 5 Además, los diluyentes reactivos ya descritos y conocidos en la técnica de los recubrimientos endurecibles por radiación pueden usarse como componente c), a condición de que no contengan grupos reactivos con grupos NCO.

Los compuestos del componente d) pueden ser saturados o no saturados. Las funcionalidades químicas reactivas con grupos NCO son funcionalidades que contienen átomos de hidrógeno activados como hidroxilo, amina o tiol.

- 10 Se prefieren compuestos polihidroxílicos saturados, por ejemplo, los polieterpolioles, poliesterpolioles, policarbonatopolioles, poli(met)acrilatopolioles, poliuretanopolioles conocidos en la tecnología de recubrimientos, adhesivos, tintas de impresión o composiciones de sellado que no presentan grupos que reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de radiación actínica.

- 15 Son compuestos hidroxifuncionales insaturados, por ejemplo, los epoxiacrilatos, poliesteracrilatos, polieteracrilatos, acrilatos de uretano así como poliacrilatos acrilados conocidos en la técnica de recubrimientos endurecibles por radiación que presentan un índice de OH de 30 a 300

Pueden usarse además los diluyentes reactivos ya descritos y conocidos en la técnica de recubrimientos endurecibles por radiación como componente d), a condición de que contengan grupos reactivos con grupos NCO.

- 20 Pueden emplearse como iniciadores del componente e) para una polimerización radicalica iniciadores activables mediante radiación y/o térmicamente. Se prefieren en este sentido los fotoiniciadores que se activan mediante luz UV o visible. Los fotoiniciadores son compuestos comercialmente distribuidos en sí conocidos, en los que se diferencia entre iniciadores unimoleculares (de tipo I) y bimoleculares (de tipo II). Son sistemas de tipo I adecuados los compuestos de cetona aromáticos, por ejemplo, benzofenonas en combinación con aminas terciarias, aminas, alquilbenzofenonas, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michler), antrona y benzofenonas halogenadas o mezclas de los tipos citados. Son adecuados también los iniciadores de tipo II como benzoína y sus derivados, cetales de bencilo y acilfosfinóxidos, por ejemplo, 2,4,6-trimetilbenzoildidenilfosfinóxido, bisacilfosfinóxidos, éster del ácido fenilgloxílico, canforquinona, α -aminoalquilfenonas, α,α -dialcoxiacetofenonas y α -hidroxialquilfenonas.

- 25 Los iniciadores, que se utilizan en cantidades entre 0,1 y 10% en peso, preferiblemente de 0,1 a 5% en peso, referido al peso del aglutinante de laca, pueden usarse como sustancia individual o también en combinación entre sí, debido a frecuentes efectos sinérgicos ventajosos.

- 30 Si se usa radiación electrónica en lugar de radiación UV, se necesita un fotoiniciador. La radiación electrónica se produce, como es conocido por el especialista, mediante emisión térmica y se acelera mediante una diferencia de potencial. Los electrones ricos en energía golpean entonces una lámina de titanio y se dirigen al aglutinante para endurecer. Los principios generales de endurecimiento por radiación electrónica se describen con detalle en "Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints", Vol. 1, P K T Oldring (Ed.), SITA Technology, Londres, Inglaterra, pág. 101-157, 1991.

- 35 En caso de un endurecimiento térmico de los dobles enlaces activados, puede realizarse este también mediante la adición de formadores de radicales degradables térmicamente. Son adecuados, como es conocido por el especialista, por ejemplo, compuestos de peróxido como dicarbonatos de dialcoxilo 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 hexanoato de *terc*-amilperoxi-2-etilo, 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*-butil-2-metilpropionamida), 2,2'-azobis(*N*-ciclohexil-2-metilpropionamida), 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-hidroxi-etil]propionamida. Son también posibles 1,2-feniletanos de alta sustitución (benzopinacoles) como, por ejemplo, 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano, 1,1,2,2-tetrafenil-1,2-etanodiol o también sus derivados sililados.

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

- 50 Pertenecen a los coadyuvantes y aditivos del componente e) los disolventes del tipo anteriormente citado.

- Además, pueden estar contenidos en e) para aumentar la estabilidad a la intemperie de la capa de laca endurecida también absorbentes de UV y/o estabilizantes HALS. Se prefiere la combinación. Los primeros deben tener un intervalo de absorción de como máximo 390 nm como los tipos de trifeniltriazina (por ejemplo, Tinuvin® 400 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemania)), benzotriazoles como Tinuvin® 622 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemania) o dianilidas del ácido oxálico (Sanduvor® 3206 (Clariant, Muttenz, Suiza)) y se

añaden a 0,5 a 3,5% en peso referido a la resina sólida. Los estabilizantes HALS adecuados son comercialmente obtenibles (Tinuvín® 292 o Tinuvín® 123 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemania) o Sanduvor® 3258 (Clariant, Muttenz, Suiza). Son cantidades preferidas 0,5-2,5% en peso referido a la resina sólida.

Pueden estar igualmente contenidos en e) pigmentos, colorantes, cargas, aditivos de nivelación y ventilación.

- 5 Además, pueden estar contenidos en e), en caso necesario, los catalizadores conocidos de la química del poliuretano para acelerar la reacción NCO/OH. Estos son, por ejemplo, sales de estaño o cinc o compuestos organoestánicos, jabones de estaño y/o cinc como, por ejemplo, octoato de estaño, dilaurato de dibutylestaño, óxido de dibutylestaño o aminas terciarias como, por ejemplo, diazabiciclo[2,2,2]octano (DABCO).

- 10 La aplicación del agente de recubrimiento según la invención sobre el material a recubrir se realiza con los procedimientos habituales y conocidos en la tecnología de los recubrimientos como pulverización, por rasquetas, rodillos, vertido, inmersión, centrifugación, extensión o nebulización o mediante técnicas a presión como serigrafía, huecograbado, flexografía o rotocalcografía, así como procedimientos de transferencia.

- 15 Son sustratos adecuados, por ejemplo, madera, metal, particularmente también metal como se usa en las aplicaciones de los denominados lacados de filamento, espiral, lata o envase, además plásticos también en forma de láminas, particularmente 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, PURRIM, SMC, BMC, PP-EPDM, y UP (abreviaturas según la norma DIN 7728T1), papel, cuero, productos textiles, fieltro, vidrio, madera, materiales derivados de madera, corcho, sustratos unidos inorgánicamente como placas de cemento y madera y cemento y fibra, módulos electrónicos o bases minerales. Pueden lacarse también sustratos que están compuestos por materiales distintos de los citados anteriormente o sustratos ya recubiertos como automóviles, aviones o barcos, así como sus piezas, particularmente carrocerías o piezas de montaje. También es posible aplicar el agente de recubrimiento solo temporalmente sobre un sustrato, endurecer entonces parcial o totalmente y eventualmente separarlo, para fabricar, por ejemplo, láminas.

- 25 Para el endurecimiento, pueden retirarse total o parcialmente los disolventes contenidos, por ejemplo mediante ventilación.

A continuación o simultáneamente, pueden llevarse a cabo el o los procesos de endurecimiento térmicos y fotoquímicos eventualmente necesarios consecutiva o simultáneamente.

En caso necesario, puede realizarse el endurecimiento térmico 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.

- 30 Con el uso de fotoiniciadores en d), se realiza el endurecimiento por radiación preferiblemente bajo la acción de radiación rica en energía, a saber, radiación UV o luz solar, por ejemplo, luz de longitudes de onda de 200 a 700 nm o mediante irradiación con electrones ricos en energía (radiación electrónica, 150 a 300 keV). Como fuente de radiación para luz o luz UV sirven, por ejemplo, lámparas de vapor de mercurio de alta o media presión, en las que el vapor de mercurio puede modificarse mediante dopado con otros elementos como galio o hierro. Son igualmente posibles lámparas por pulsos (conocidas con la referencia irradiador de flash UV), lámparas de halógeno o irradiador excímero. Los irradiadores pueden estar equipados por razones de diseño o por el empleo de filtros y/o reflectores especiales de modo que se impida la salida de una parte del espectro UV. Por ejemplo, puede filtrarse, por ejemplo por razones de higiene en el trabajo, la radiación atribuida a UV-C o UV-C y UV-B. Los irradiadores pueden instalarse inmóviles, de modo que el producto a irradiar se pase por delante de la fuente de radiación mediante un dispositivo mecánico, o los irradiadores pueden ser móviles y no modificarse la posición del producto a irradiar en su endurecimiento. La dosis de radiación suficiente habitualmente para la reticulación en el endurecimiento UV se encuentra en el intervalo de 80 a 5000 mJ/cm².

- 45 La irradiación puede llevarse a cabo eventualmente también con exclusión de oxígeno, por ejemplo, en atmósfera de gas inerte o atmósfera reducida de oxígeno. Son adecuados como gases inertes preferiblemente nitrógeno, dióxido de carbono, gases nobles o gases de combustión. Además, puede realizarse la irradiación recubriendo el recubrimiento con medios transparentes para la radiación. Son ejemplos de ello, por ejemplo, láminas de plástico, vidrio o líquidos como agua.

Según la dosis de radiación y las condiciones de endurecimiento, varían de modo conocido por el especialista el tipo y la concentración del iniciador eventualmente usado.

- 50 Se utilizan con especial preferencia para el endurecimiento irradiadores de mercurio de alta presión en instalaciones fijas. Se utilizan entonces fotoiniciadores en concentraciones de 0,1 a 10% en peso, con especial preferencia de 0,2 a 3,0% en peso, referido a los cuerpos sólidos del recubrimiento. Para el endurecimiento de estos recubrimientos, se usa preferiblemente una dosis de 200 a 3000 mJ/cm² medida en el intervalo de longitud de onda de 200 a 600 nm.

- 55 Con el uso de iniciadores activables térmicamente en d), el endurecimiento puede desencadenarse mediante la elevación de la temperatura. La energía térmica puede incorporarse a este respecto al recubrimiento mediante

radiación, conducción térmica y/o convección, empleándose habitualmente los irradiadores de infrarrojo, irradiadores de infrarrojo cercano y/o estufas convencionales en la tecnología de los recubrimientos.

Los grosores de capa aplicados (antes del endurecimiento) se encuentran típicamente entre 0,5 y 5000 μm , preferiblemente entre 5 y 1000 μm , con especial preferencia entre 15 y 200 μm . Con el uso de disolventes, se retiran estos después de la aplicación y antes del endurecimiento mediante procedimientos establecidos.

Ejemplos

Todos los datos de porcentajes se refieren, a menos que se indique lo contrario, al porcentaje en peso.

Se realizó la determinación del contenido de NCO en % mediante retrovaloración con ácido clorhídrico 0,1 mol/l después de reacción con butilamina, basado en la norma DIN EN ISO 11909.

10 Se llevaron a cabo las medidas de viscosidad con un viscosímetro de rotación de placa-placa, RotoVisko 1 de la compañía Haake, Alemania, según la norma ISO/DIS 3219:1990.

La temperatura ambiente reinante en el momento de la práctica del ensayo de 23°C se designa como TA.

Fabricación de 2-etilhexanoato de colina

15 Se disolvieron 83 g de 2-etilhexanoato de sodio en 600 ml de metanol en un matraz de vidrio de 1000 ml con dispositivo de agitación a TA. Se añadieron en porciones a continuación 69,8 de cloruro de colina y se agitó otras 10 horas la mezcla a temperatura ambiente. Se separó por filtración el sedimento generado y se concentró la solución en rotavapor a presión reducida aproximadamente a un tercio, hasta que se formó de nuevo un sedimento. Se diluyó con aproximadamente 400 ml de acetona, se filtró de nuevo y se volvió a retirar el disolvente a presión reducida. Se recogió el residuo restante de nuevo con aproximadamente 400 ml de acetona, se filtró y se retiró 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)

25 Se dispusieron 231,16 g de hexametildiisocianato (Desmodur® H, Bayer MaterialScience, Leverkusen) y 50 mg de fenotiazina en un matraz de vidrio de cuatro bocas de 500 ml con enfriador de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, conducción de aire (l/h), termómetro interno y embudo de adición, y se calentó a 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 modo que la temperatura no superara los 80°C. Se agitó después hasta alcanzar el valor teórico de NCO de 5,77%. A continuación, se elevó la temperatura a 80°C y se dosificaron lentamente durante 6 horas 0,75 g de 2-etilhexanoato de colina. Después de aproximadamente más de la mitad del tiempo, se registró una clara exotermia, que hizo necesario un enfriamiento de la preparación. A pesar de ello, se finalizó la dosificación y se agitó después durante otras 2 horas. Se obtuvo una resina incolora con un contenido de NCO residual de 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)

35 Se dispusieron 223,18 g de hexametildiisocianato y 50 mg de fenotiazina en un matraz de vidrio de 4 bocas de 500 ml con enfriador de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, conducción de aire (l/h), termómetro interno y embudo de adición, y se calentó a 70°C. Se añadieron 25 mg de dilaurato de dibutilestano y se añadieron gota a gota 276,00 g de acrilato de hidroxipropilo de modo que la temperatura no superara los 80°C. Se agitó después hasta alcanzar el valor teórico de NCO de 4,46%. A continuación, se dosificaron lentamente durante 6 horas a 70°C 0,75 g de 2-etilhexanoato de colina. Hacia el final del tiempo, se registró una clara exotermia, que hizo necesario un enfriamiento de la preparación. A pesar de ello, se finalizó la dosificación y se agitó después durante otras 2 horas. Se obtuvo una resina incolora con un contenido de NCO residual de 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)

45 Se dispusieron 239,74 g de hexametildiisocianato y 50 mg de fenotiazina en un matraz de vidrio de 4 bocas de 500 ml con enfriador de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, conducción de aire (l/h), termómetro interno y embudo de adición, y se calentó a 70°C. Se añadieron 25 mg de dilaurato de dibutilestano y se añadieron gota a gota 259,43 g de acrilato de hidroxipropilo de modo que la temperatura no superara los 80°C. Se agitó después hasta alcanzar el valor teórico de NCO de 7,18%. A continuación, se dosificaron lentamente durante 6 horas a 70°C 0,75 g de 2-etilhexanoato de colina. Después de aproximadamente la mitad del tiempo, se registró una clara exotermia, que hizo necesario un enfriamiento de la preparación. A pesar de ello, se finalizó la dosificación y se agitó después durante otra hora. Se obtuvo una resina incolora con un contenido de NCO residual de 0,0% y una viscosidad de 125.000 mPas (23°C).

Ejemplo comparativo de los ejemplos 1-3: Aglutinante que contiene alofanato no según la invención (NCO/OH =1,6:1)

5 Se dispusieron 268,8 g de hexametildiisocianato y 50 mg de fenotiazina en un matraz de vidrio de 4 bocas de 500 ml con enfriador de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, conducción de aire (l/h), termómetro interno y embudo de adición, y se calentó a 70°C. Se añadieron 25 mg de dilaurato de dibutilestano y se añadieron gota a gota 260,0 g de acrilato de hidroxipropilo de modo que la temperatura no superara los 80°C. Se agitó después hasta alcanzar el valor teórico de NCO de 9,53%. A continuación, se dosificaron lentamente durante 6 horas a 70°C 0,75 g de 2-etilhexanoato de colina. Hacia el final del tiempo, se registró una clara exotermia, que hizo necesario un enfriamiento de la preparación. A pesar de ello, se finalizó la dosificación y se agitó después durante otras 2 horas. Se obtuvo una resina incolora con un contenido de NCO residual de 0,05% y una viscosidad de aproximadamente 650.000 mPas (23°C).

10 **Ejemplo 4:** Aglutinante que contiene alofanato según la invención (tipo mixto, NCO/OH= 1,33:1)

15 Se dispuso una mezcla de 107,59 g de hexametildiisocianato y 142,02 g de isoforondiisocianato (Desmodur® I, Bayer Material Science, Leverkusen) con 250 mg de fenotiazina en un matraz de vidrio de 4 bocas de 500 ml con enfriador de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, conducción de aire (l/h), termómetro interno y embudo de adición, y se calentó a 70°C. Se añadieron 50 mg de dilaurato de dibutilestano y se añadieron gota a gota 249,48 g de acrilato de hidroxipropilo de modo que la temperatura no superara los 80°C. Se agitó después hasta alcanzar el valor teórico de NCO de 5,37%. A continuación, se elevó la temperatura a 80°C y se dosificaron lentamente durante 4 horas 0,75 g de 2-etilhexanoato de colina. Después de aproximadamente la mitad del tiempo, se registró una clara exotermia, que hizo necesario un enfriamiento de la preparación. Después de terminada la dosificación, se agitó después otras 2 horas y se diluyó con 125 g de diacrilato de hexanodiol (Laromer® HDDA, BASF AG, Ludwigshafen, Alemania). Se obtuvo una resina amarillenta con un contenido de NCO residual de 0,17% y una viscosidad de 20.500 mPas (23°C).

Ejemplo 5: Formulación de laca y laca

25 Se sometió a mezcla intensiva una parte del producto del ejemplo 1 con el fotoiniciador Darocur® 1173 al 3,0% (fotoiniciador, producto comercial de Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemania). Mediante una rasqueta de hueso con un hueco de 90 µm, se cubrió la mezcla en forma de película fina sobre una placa de vidrio. Después de la irradiación UV (irradiador de mercurio de presión media, IST Metz GmbH, Nürtingen, Alemania, 750 mJ/cm²), se obtuvo un recubrimiento duro transparente que apenas pudo rayarse mediante 10 dobles pasadas con lana de acero (de tipo 0/0/0) con una fuerza dirigida a la película de 500 g.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de alofanatos endurecibles por radiación con contenidos residuales de monómero de menos de un 0,5% en peso, y un contenido de NCO de menos de un 1% en peso, en el que a partir de
- 5 A) compuestos que contienen grupos isocianato,
- B) compuestos hidroxifuncionales que presentan grupos que reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de radiación actínica (grupos endurecibles por radiación) y
- C) eventualmente otros compuestos con grupos reactivos con NCO,
- D) eventualmente en presencia de un catalizador,
- 10 Se forman uretanos que contienen grupos NCO con grupos endurecibles por radiación, que a continuación se hacen reaccionar sin adiciones adicionales con compuestos que contienen grupos isocianato en presencia de
- E) un catalizador de alofanatización,
- en el que la relación de grupos NCO de los compuestos A) a grupos OH de los compuestos B) y eventualmente C) asciende a 1,45 : 1,0 a 1,1 : 1,0.
- 15 2. Procedimiento para la fabricación de alofanatos endurecibles por radiación según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan en el componente A) hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI) y/o 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano.
3. Procedimiento para la fabricación de alofanatos endurecibles por radiación según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque se utilizan en el componente B) (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y/o
- 20 (met)acrilato de hidroxibutilo.
4. Procedimiento para la fabricación de alofanatos endurecibles por radiación según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la relación de grupos NCO de los compuestos A) a grupos OH de los compuestos B) y eventualmente C) asciende a 1,35 : 1,0 a 1,3 : 1,0.
5. Procedimiento para la fabricación de alofanatos endurecibles por radiación según una de las
- 25 reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se añade catalizador E) a una velocidad de 200-600 ppm/h.
6. Procedimiento para la fabricación de alofanatos endurecibles por radiación según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la alofanatización se realiza hasta que el producto final presenta un contenido de NCO inferior a un 0,1% en peso.
7. Alofanatos endurecibles por radiación obtenibles según un procedimiento según una de las reivindicaciones
- 30 1 a 6.
8. Uso de los alofanatos endurecibles por radiación según la reivindicación 7 en la fabricación de recubrimientos y lacas así como adhesivos, tintas de impresión, resinas de moldeo, masas dentales, colas, fotorresistencias, sistemas de estereolitografía, resinas para materiales combinados y masas de sellado.
9. Agente de recubrimiento que contiene
- 35 a) uno o varios alofanatos endurecibles por radiación según la reivindicación 7,
- b) eventualmente uno o más poliisocianatos con grupos isocianato libres o bloqueados que están exentos de grupos que reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de radiación actínica,
- 40 c) eventualmente otros compuestos distintos de a) que presentan grupos que reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de radiación actínica y eventualmente grupos NCO libres o bloqueados,
- d) eventualmente uno o varios compuestos que contienen hidrógeno activo que reaccionan con isocianatos,
- e) iniciadores,
- f) eventualmente disolventes y
- 45 g) eventualmente coadyuvantes y aditivos.

10. Sustratos recubiertos con recubrimientos obtenibles usando alofanatos endurecibles por radiación según la reivindicación 7.