(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 372 963**

(51) Int. Cl.:
C08G 18/71 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)
C09D 175/16 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **06004171 .2**
(96) Fecha de presentación: **02.03.2006**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1700873**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **13.09.2006**

(54) Título: **POLIURETANOS MODIFICADOS, QUE CONTIENEN ALOFANATOS ESPECIALES.**

(30) Prioridad:
11.03.2005 DE 102005011231

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.01.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.01.2012

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

(72) Inventor/es:
Ludewig, Michael, Dr.;
Weikard, Jan, Dr. y
Stöckel, Nicolas, Dr.

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 372 963 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

Poliuretanos modificados, que contienen alofanatos especiales

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar fácilmente alofanatos de baja viscosidad partiendo de uretanos así como los productos que pueden obtenerse según este procedimiento y su uso.

De manera condicionada por los requerimientos ecológicos y económicos para usar lo menos posible o casi nada de disolvente orgánico en sistemas de poliuretano modernos para el ajuste de la viscosidad, existe el deseo de usar materia prima ya de baja viscosidad. Para ello se conocen desde hace tiempo poliisocianatos con estructura de alofanato tal como se describen entre otros en el documento EP-B 0 682 012.

En la técnica se preparan éstos mediante la reacción de un alcohol mono o polihidroxilado con grandes cantidades de diisocianato aromático, alifático y/o cicloalifático en exceso (véanse los documentos GB-A 994 890, US 3.769.318, EP-A 0 000 194 o EP-A 0 712 840). En este caso se usan exclusivamente di o poliisocianatos, para obtener a su vez un aglutinante con función isocianato. Para impedir una reticulación anticipada es necesario usar un exceso de poliisocianato que debe eliminarse tras realizar la uretanización y alofanatización por medio de separación por destilación a vacío. Con este concepto, otro grupo isocianato como grupo funcional está enlazado a través del nitrógeno de alofanato.

Es igualmente posible preparar alofanatos indirectamente, a partir de otros derivados de isocianato, distintos de uretanos e isocianatos. De ese modo el documento EP-A 0 825 211 describe un procedimiento para construir estructuras de alofanato a partir de oxadiazintrionas; otra vía es la apertura de uretdionas (véase Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium 2001, 28 º, 405-419 así como el documento US-A 2003 0153713) para dar estructuras de alofanato. Ambas vías necesitan, sin embargo, materias primas purificadas como material de partida y conducen sólo a un producto de alofanato rico en producto secundarios. También en este caso se usa en caso de construcción de los precursores exclusivamente poliisocianatos al menos difuncionales.

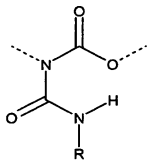
También se dio a conocer ya el uso de monoisocianatos en relación con la química de alofanato. En las solicitudes US 5.663.272 y US 5.567.793 se usa isocianato de fenilo para llegar a un uretano libre de grupos NCO y OH tras la reacción con un alcohol polifuncional, que a continuación se modifica mediante alofanatización con tipos MDI especiales para dar un poliisocianato de MDI líquido. Dado que se usa el monoisocianato en la etapa de uretanización y no en caso de la alofanatización, la estructura objetivo porta el resto no funcional en el átomo de nitrógeno de uretano y no en el átomo de nitrógeno de alofanato. Además el producto contiene diisocianato monomérico antes del procesamiento.

La presente invención se basó ahora en el objetivo de proporcionar un procedimiento lo más sencillo posible y que va a emplearse de manera versátil para poder preparar materias primas a base de poliisocianato especialmente para fabricar recubrimientos, adhesivos y sellantes, cuya viscosidad sea baja de modo que una adición de disolvente ya no sea necesaria o que sea necesaria sólo en cantidad reducida en caso del procesamiento de estas materias primas para dar sistemas listos para su aplicación.

Se encontró ahora que pueden prepararse materias primas para laca de baja viscosidad de este tipo a partir de uretanos cuando se hacen reaccionar los grupos uretano contenidos en los mismos completa o parcialmente con monoisocianatos con la formación de alofanato. A este respecto, el producto resultante tiene visto de manera técnica de aplicación las mismas preferencias y campos de aplicación que el material de partida, sólo tiene viscosidad más baja, de modo que en caso de procesamiento no debe añadirse casi nada o notablemente menos disolvente. Otra ventaja es que puede emplearse este modo de procedimiento de manera amplia también en productos que contienen grupos uretano ya establecidos en el mercado, de manera que puede disminuirse muy fácilmente su viscosidad.

Es por tanto objeto de la invención un procedimiento para disminuir la viscosidad de composiciones que contienen compuestos que contienen grupos uretano, con el que se hacen reaccionar los grupos uretano contenidos en los mismos completa o parcialmente con monoisocianatos para dar grupos alofanato y el compuesto que contiene grupos uretano contiene al menos un grupo que se endurece por radiación seleccionado del grupo de grupos éter vinílico, maleinilo, fumarilo, maleinimido, diciclopentadienilo, acrilamido, acrilo y metacrilo.

Además, los compuestos que contienen grupos alofanato así como las composiciones que contienen tales compuestos son un objeto de la invención, correspondiendo los grupos alofanato contenidos en los compuestos según la invención en al menos un 10 % en moles a la fórmula general (I)



(I)

en la que R es un resto metilo, isopropilo, n-butilo, terc-butilo, n-hexilo, ciclohexilo, estearilo, fenilo (incluyendo formas cloradas), 1-naftilo, o-, m- o p-toloilo (incluyendo formas fluoradas y cloradas), p-isopropilfenilo, 2,6-diisopropilfenilo o p-toluensulfonilo, y los compuestos contienen al menos un grupo que se endurece por radiación seleccionado del grupo de grupos éter vinílico, maleinilo, fumarilo, maleinimido, diciclopentadienilo, acrilamido, acrilo y metacrilo.

Los compuestos que contienen grupos alofanato según la invención se pueden obtener mediante la reacción de compuestos de partida cualesquiera que contienen grupos uretano con monoisocianatos de fórmula general R-NCO, siendo R un resto metilo, isopropilo, n-butilo, terc-butilo, n-hexilo, ciclohexilo, estearilo, fenilo (incluyendo formas cloradas), 1-naftilo, o-, m- o p-toloilo (incluyendo formas fluoradas y cloradas), p-isopropilfenilo, 2,6-diisopropilfenilo o p-toluensulfonilo, y los compuestos contienen al menos un grupo que se endurece por radiación seleccionado del grupo de grupos éter vinílico, maleinilo, fumarilo, maleinimido, diciclopentadienilo, acrilamido, acrilo y metacrilo.

Monoisocianatos adecuados son por ejemplo isocianato de metilo, isocianato de isopropilo, isocianato de n-butilo, isocianato de terc-butilo, isocianato de n-hexilo, isocianato de ciclohexilo, isocianato de estearilo, isocianato de fenilo (incluyendo formas cloradas), isocianato de 1-naftilo, isocianato de toloilo (forma meta, para y orto, incluyendo formas fluoradas y cloradas), isocianato de p-isopropilfenilo, isocianato de 2,6-diisopropilfenilo y diisocianato de p-toluensulfonilo. Ciertos monoisocianatos preferidos son isocianato de n-butilo o n-hexilo.

El monoisocianato usado para la formación de alofanato puede usarse en defecto, de manera equimolar como también en exceso con respecto a los grupos uretano presentes del compuesto de partida. En el último caso debe separarse el monoisocianato en exceso tras concluir la reacción según uno de los procedimientos conocidos por el experto, como por ejemplo la destilación o la extracción. Por tanto se prefiere usar, por 1,0 mol de grupos uretano del compuesto de partida 0,1 - 1,0 mol de monoisocianato, prefiriéndose especialmente a este respecto el uso de 0,5 - 1,0 mol de monoisocianato.

La alofanatización de los grupos uretano mediante los monoisocianatos se realiza preferentemente usando catalizadores.

Como catalizador de la alofanatización pueden usarse catalizadores de alofanatización conocidos en sí por el experto, tales como las sales de zinc octoato de zinc, acetilacetonato de zinc y 2-etilcaproato de zinc, o compuestos de tetraalquilamonio, tales como hidróxido de N,N,N-trimetil-N-2-hidroxipropilamonio, 2-etilhexanoato de N,N,N-trimetil-N-2-hidroxipropilamonio o 2-etilhexanoato de colina. Se prefiere el uso de octoato de zinc y de los compuestos de tetraalquilamonio, de manera especialmente preferente el de alcanoatos de tetraalquilamonio y octoato de zinc y prefiriéndose muy especialmente el de 2-etilhexanoato de colina como catalizador de alofanatización.

El catalizador de alofanatización se usa en cantidades del 0,001 - 5,0 % en peso, preferentemente del 0,01-1,0 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,05 - 0,5 % en peso con respecto al contenido en sólidos del producto de procedimiento.

El catalizador de alofanatización puede añadirse en una porción en una vez o también en porciones o también de manera continua. En caso de que existan funciones insaturadas inestables a la polimerización en la mezcla de reacción se prefiere una adición en porciones o continua para evitar puntas de temperatura y debido a ello reacciones de polimerización inducidas no deseadas de los grupos que se endurecen por radiación. De manera especialmente preferente se añade el catalizador de alofanatización entonces a una velocidad de 200 - 600 ppm/h y se mezcla posteriormente la mezcla de reacción para completar la alofanatización hasta que se alcanza el contenido en NCO deseado del producto final.

También es posible llevar el catalizador de alofanatización según el procedimiento conocido por el experto sobre materiales de soporte y usarlo como catalizador heterogéneo.

Para el caso preferido de que el monoisocianato usado para la formación de alofanato con respecto a los grupos uretano existentes del compuesto de partida se use en defecto o de manera equimolar, es preferente conducir la reacción de la alofanatización hasta que el contenido en NCO del producto se encuentre por debajo del 1,0 % en peso, de manera especialmente preferente por debajo del 0,5 % en peso.

Sin embargo es concebible desde luego, para el caso menos preferido de que el monoisocianato usado para la formación de alofanato con respecto a los grupos uretano existentes del compuesto de partida se use en exceso, usar un compuesto de partida que contiene NCO y conducir la reacción de la alofanatización hasta que se alcance el contenido en NCO deseado del compuesto objetivo. En este caso debe separarse el monoisocianato en exceso tras concluir la reacción según un procedimiento conocido por el experto, como por ejemplo la destilación o extracción.

También es básicamente posible hacer reaccionar un contenido residual de grupos NCO con compuestos reactivos con NCO tales como por ejemplo alcoholes tras finalizar la reacción de alofanatización. Debido a ello se obtienen productos con contenidos en NCO muy especialmente bajos.

La alofanatización esencial de la invención se realiza a temperaturas de 20 ºC a 200 ºC, preferentemente de 20 ºC a

120 ºC, de manera especialmente preferente de 40 ºC a 100 ºC, especialmente a 60 ºC a 90 ºC.

Es insignificante si el procedimiento según la invención se realiza de manera continua por ejemplo en una mezcladora estática, prensa extrusora o amasadora o de manera discontinua por ejemplo en un reactor agitador.

Preferentemente se realiza el procedimiento según la invención en un reactor agitador.

El transcurso de la reacción puede seguirse mediante aparatos de medición adecuados instalados en el recipiente de reacción y/o por medio de análisis de muestras extraídas. El experto conoce procedimientos adecuados. Se trata por ejemplo de mediciones de la viscosidad, mediciones del contenido en NCO, del índice de refracción, del contenido en OH, cromatografía de gases (CG), espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia de infrarrojo (IR) y espectroscopia de infrarrojo cercano (IRC). Se prefiere el control por IR en grupos NCO libres existentes (para grupos NCO alifáticos, banda a aproximadamente v = 2272 cm^{-1}) y estudios de CG en grupos NCO que no han reaccionado.

Preferentemente los grupos alofanato contenidos en los compuestos que contienen grupos alofanato según la invención corresponden en al menos el 20 % en moles, de manera especialmente preferente al menos el 40 % en moles a la unidad estructural de la fórmula general (I).

Los alofanatos según la invención, especialmente los basados en HDI, presentan preferentemente viscosidades de cizallamiento a 23 ºC de ≤ 150 000 mPas, de manera especialmente preferente ≤ 80 000 mPas.

Como materiales de partida que contienen grupos uretano son adecuados principalmente todos los compuestos que presentan al menos un grupo uretano por molécula y pueden presentar también grupos NCO libres.

Preferentemente no presentan, sin embargo, ningún grupo NCO libre.

Uretanos adecuados puede obtenerse habitualmente mediante la reacción de compuestos que contienen grupos isocianato con polioles en una reacción de adición eventualmente catalizada.

Como compuestos que contienen grupos isocianato se usan poliisocianatos habitualmente aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos con un peso molecular promediado en número inferior a 800 g/mol. Por ejemplo son adecuados diisocianatos de la serie diisocianato de 2,4-/2,6-tolueno (TDI), diisocianato de metilendifenilo (MDI), triisocianatononano (TIN), diisocianato naftilo (NDI), 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano, isocianato de 3-isocianatometil-3,3,5-trimetilciclohexilo (diisocianato de isoforona = IPDI), diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de 2-metilpentametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno (THDI), diisocianato de dodecametileno, 1,4-diisocianatociclohexano, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-diciclohexilmetano, 4,4'-diisocianatodiciclohexilpropano-(2,2), 3-isocianatometil-1-metil-1-isocianatociclohexano (MCI), 1,3-diisooctilcianato-4-metil-ciclohexano, 1,3-diisocianato-2-metil-ciclohexano y diisocianato de α,α,α',α'-tetrametil-m- o -p-xilileno (TMXDI) así como mezclas compuestas por estos compuestos.

Sustancias de partida preferidas para la preparación de los compuestos que contienen grupos uretano son diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI) y/o 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano, de manera muy especialmente preferente aquellos de diisocianato de hexametileno.

Igualmente son adecuados como compuestos que contienen isocianato los productos de reacción de los isocianatos mencionados consigo mismos o entre sí para dar uretdionas o isocianuratos. A modo de ejemplo se mencionan Desmodur® N3300, Desmodur® N3400 o Desmodur® N3600 (todos de Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE).

Además son adecuados también derivados de isocianatos, tales como alofanatos o biurets. A modo de ejemplo se mencionan Desmodur® N100, Desmodur® N75MPA/BA o Desmodur® VPLS2102 (todos de Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE).

Pueden prepararse alofanatos funcionalizados también según la enseñanza de la solicitud de patente alemana no publicada previamente DE 10 200 40 488 73 mediante un procedimiento con el que se uretanizan isocianatos en una reacción en único recipiente en primer lugar con una cantidad en defecto de un compuesto hidroxifuncional y entonces se hacen reaccionar en otra etapa con un catalizador de alofanatización para dar alofanatos. En este caso es concebible por un lado realizar posteriormente la modificación según la invención. Sin embargo en este caso se prefiere un modo de procedimiento en el que el monoisocianato se añade a la mezcla de reacción antes de la segunda etapa, tras completar la uretanización y la modificación según la invención se realiza de manera paralela con la alofanatización de manera correspondiente a la solicitud de patente alemana no publicada previamente DE 10 200 40 488 73. Un caso de este tipo está ilustrado por ejemplo en el ejemplo 1 de la presente solicitud.

Básicamente, los isocianatos pueden contener compuestos adicionales que liberan cloro o cloruro (compuestos con cloro que puede hidrolizarse) en caso de reacción con agua (hidrólisis). Tales compuestos pueden conducir en el procedimiento según la invención a un enturbiamiento de la resina y a un consumo elevado innecesario de catalizador. Por tanto se usan preferentemente isocianatos que contienen un contenido inferior a 1000 ppm de cloro hidrolizable. Es especialmente preferente el uso de isocianatos con un contenido inferior a 500 ppm de cloro

hidrolizable y de manera muy especial aquéllos con un contenido inferior a 200 ppm.

Para la uretanización pueden usarse polioles de bajo y/o alto peso molecular.

Como compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular pueden usarse polioles habituales en la química de poliuretanos, con pesos moleculares de 62 g/mol a 399 g/mol, tales como etilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, propanodiol-1,2 y -1,3, butanodiol-1,4 y -1,3, hexanodiol-1,6, octanodiol-1,8, 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, polipropilenglicol, dibutilenglicol, polibutilenglicol, bisfenol A, tetrabromobisfenol A, glicerina, trimetilolpropano, hexanotriol-1,2,6, butanotriol-1,2,4, pentaeritritol, quinitol, manitol, sorbitol, metilglicósido y 4,3,6-dianhidrohexitol.

Los compuestos hidroxílicos de alto peso molecular comprenden los hidroxipoliésteres, hidroxipoliéteres, hidroxipolitioéteres, hidroxipoliacetales, hidroxipolicarbonatos, alcoholes grasos diméricos y/o esteramidas habituales en la química de poliuretano, respectivamente con pesos moleculares promedios de 400 g/mol a 18000 g/mol, preferentemente aquéllos con pesos moleculares promedios de 500 g/mol a 6500 g/mol. Los compuestos hidroxílicos de alto peso molecular preferidos son hidroxipoliéteres, hidroxipoliésteres y hidroxipolicarbonatos del tipo mencionado anteriormente.

Como poliéterpolioles son adecuados los poliéteres habituales en la química de poliuretano, tales como por ejemplo los compuestos de adición o de adición de mezcla de tetrahidrofurano, óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, de los óxidos de butileno o de la epiclorhidrina, especialmente del óxido de etileno y/o del óxido de propileno preparados usando moléculas de partida de divalentes a hexavalentes como agua o los polioles mencionados anteriormente o aminas que presentan enlaces 1- a 4-NH. Se prefieren poliéteres de óxido de propileno que presentan en promedio de 2 a 4 grupos hidroxilo que pueden contener hasta el 50 % en peso de unidades de poli(óxido de etileno) incorporadas. A este respecto es concebible tanto usar poliéteres clásicos que se preparan basándose en una catálisis con por ejemplo hidróxido de potasio, como aquellos poliéteres que se preparan con los nuevos procedimientos basándose en catalizadores de cianuro de doble metal. Los últimos poliéteres tienen por regla general un contenido especialmente bajo en insaturaciones terminales inferior a 0,07 meq/g, contienen notablemente pocos monoles y tienen por regla general una baja polidispersidad inferior a 1,5. El uso de tales poliéteres preparados mediante catálisis con cianuro de doble metal se prefiere para el caso del uso de poliéteres.

Como poliésterpolioles son adecuados por ejemplo productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y eventualmente de manera adicional trivalentes con ácidos carboxílicos polibásicos, preferentemente dibásicos. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres pueden usarse también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes de bajo peso molecular o sus mezclas para preparar poliésteres. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y eventualmente pueden estar sustituidos por ejemplo con átomos de halógeno y/o pueden ser insaturados. Se mencionan a modo de ejemplo 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 tales como ácido oleico, eventualmente en mezcla con ácidos grasos monoméricos, éster dimetílico del ácido tereftálico o éster de bis-glicol del ácido tereftálico.

Se prefieren hidroxipoliésteres que funden por debajo de 60 ºC con 2 ó 3 grupos OH terminales.

Los policarbonatopolioles que se tienen en cuenta pueden obtenerse mediante la reacción de derivados de ácido carbónico, por ejemplo carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno, con dioles. Como dioles de este tipo se tienen en cuenta por ejemplo etilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, propanodiol-1,2 y -1,3, butanodiol-1,4 y -1,3, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, octanodiol-1,8, 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. Preferentemente se obtiene el componente de diol del 40 % al 100 % en peso de hexanodiol, preferentemente hexanodiol-1,6, y/o derivados de hexanodiol, preferentemente aquéllos que presentan grupos éteres o ésteres además de grupos OH terminales, por ejemplo productos que se obtuvieron mediante la reacción de 1 mol de hexanodiol con al menos 1 mol, preferentemente de 1 mol a 2 moles de caprolactona según el documento DE A 1 770 245, o mediante eterificación de hexanodiol consigo mismo para dar di- o trihexilenglicol. La preparación de tales derivados se conoce por ejemplo a partir del documento DE-A 1 570 540. También pueden usarse muy bien los policarbonatodioles de poliéter descritos en el documento DE-A 3 717 060.

Los hidroxipolicarbonatos deben ser esencialmente lineales. Sin embargo también pueden ramificarse fácilmente, eventualmente mediante la incorporación de componentes polifuncionales, especialmente polioles de bajo peso molecular. Para ello son adecuados por ejemplo trimetilolpropano, hexanotriol-1,2,6, glicerina, butanotriol-1,2,4, pentaeritritol, quinitol, manitol, sorbitol, metilglicósido y 4,3,6-dianhidrohexitol.

Además pueden usarse también otros compuestos que portan además de uno o varios grupos OH también aún otros grupos funcionales. A este respecto se prefieren aquellos grupos funcionales que pueden reaccionar con la acción de radiación actínica con la polimerización (grupos que se endurecen por radiación o que se endurecen actínicamente).

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

Por grupos que reaccionan con la acción de radiación actínica con compuestos etilénicamente insaturados con la polimerización (grupos que se endurecen por radiación) se entienden en el contexto de la presente invención grupos éter vinílico, maleinilo, fumarilo, maleinimido, diciclopentadienilo, acrilamido, acrilo y metacrilo, siendo éstos preferentemente grupos éter vinílico, acrilato y/o metacrilato, prefiriéndose de manera especial grupos acrilato.

Ejemplos de tales compuestos que contienen grupos hidroxilo, que presentan grupos que se endurecen por radiación, son (met)acrilato de 2-hidroxietilo, mono(met)acrilato de poli(óxido de etileno) (por ejemplo PEA6 / PEM6; Laporte Performance Chemicals Ltd., R.U.), mono(met)acrilato de poli(óxido de propileno) (por ejemplo PPA6, PPM5S; Laporte Performance Chemicals Ltd., R.U.), mono(met)acrilato de poli(óxido de alquileno) (por ejemplo PEM63P, Laporte Performance Chemicals Ltd., R.U.), mono(met)acrilato de poli(ε-caprolactona) tales como por ejemplo Tone M100® (Dow, Schwalbach, DE), (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, hidroxibutiléter vinílico, (met)acrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo, los mono, di o acrilatos superiores en cuanto sea posible hidroxifuncionales tales como por ejemplo di-(met)acrilato de glicerina, di(met)acrilato de trimetilolpropano, (met)acrilato de pentaeritritiol o penta(met)acrilato de dipentaeritritol, que son accesibles mediante la reacción de alcoholes polihidroxilados eventualmente alcoxilados tales como trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol.

Además pueden usarse en la uretanización compuestos OH-funcionales como tales, que presentan grupos que se endurecen por radiación, también los productos de reacción de ácidos que contienen dobles enlaces con compuestos epoxídicos que eventualmente contienen dobles enlaces, tales como los productos de reacción de ácido (met)acrílico con (met)acrilato de glicidilo o bisfenol-A-diglicidiléter.

Igualmente pueden usarse en la uretanización alcoholes insaturados, que se obtienen a partir de la reacción de anhídridos de ácido eventualmente insaturados con compuestos hidroxílicos y epoxídicos que eventualmente contienen grupos acrilato. Estos son por ejemplo los productos de reacción de anhídrido del ácido maleico con (met)acrilato de 2-hidroxietilo y (met)acrilato de glicidilo.

Preferentemente se usan en caso de la formación de uretano (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo y metacrilato de 3-acriloiloxi-2-hidroxipropilo (GAMA), de manera muy especialmente preferente acrilato de hidroxietilo y acrilato de hidroxipropilo.

Además de los compuestos OH-funcionales pueden usarse en caso de la construcción de los uretanos que sirven como base también otros compuestos reactivos frente a grupos NCO, que se incorporan en el compuesto que contiene grupos uretano.

En una forma de realización preferida de la invención se usan compuestos que contienen grupos uretano que están construidos a partir de componentes del tipo mencionado anteriormente y presentan a este respecto al menos un grupo que se endurece por radiación por molécula.

Antes o después de la formación de alofanatos, siempre que existan grupos NCO libres en los compuestos alofanatizados o que van a alofanatizarse, pueden bloquearse éstos completa o parcialmente con los agentes de bloqueo en sí conocidos por el experto o pueden estar ya éstos en la realización de la formación de alofanatos.

Los agentes de bloqueo, los catalizadores necesarios eventualmente para ello y las condiciones de procedimiento los conoce el experto en este campo o los puede determinar mediante ensayos de rutina.

Tanto en caso de la formación de uretanos como en caso de la propia formación de alofanatos mediante los monoisocianatos R-NCO pueden usarse disolventes o diluyentes reactivos.

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

Especialmente, cuando están contenidos grupos que se endurecen por radiación en los compuestos que contienen grupos uretano que van a alofanatizarse, puede ser conveniente usar conjuntamente diluyentes reactivos, dado que de ese modo son posibles ajustes de la viscosidad sin aumentar el contenido en VOC. Tales diluyentes reactivos se describen 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 a modo de ejemplo. Estos pueden ser ésteres del ácido

acrílico o ácido metacrílico, preferentemente del ácido acrílico con alcoholes mono- o polifuncionales. Como alcoholes son adecuados por ejemplo los butanoles, pentanoles, hexanoles, heptanoles, octanoles, nonanoles y decanoles isoméricos, además alcoholes cicloalifáticos tales como isobornol, ciclohexanol y ciclohexanoles alquilados, diciclopentanol, alcoholes arilalifáticos tales como fenoxietanol y nonilfeniletanol, así como alcoholes tetrahidrofurfurílicos. Además pueden usarse derivados alcoxilados de estos alcoholes. Los alcoholes dihidroxilados adecuados son por ejemplo alcoholes tales como etilenglicol, propanodiol-1,2, propanodiol-1,3, dietilenglicol, dipropilenglicol, los butanodioles isoméricos, neopentilglicol, hexanodiol-1,6, 2-etilhexanodiol y tripropilenglicol o también derivados alcoxilados de estos alcoholes. Los alcoholes dihidroxilados preferidos son hexanodiol-1,6, dipropilenglicol y tripropilenglicol. Los alcoholes trihidroxilados adecuados son glicerina o trimetilolpropano o sus derivados alcoxilados. Los alcoholes tetrahidroxilados son pentaeritritol o sus derivados alcoxilados.

Para el caso que los compuestos que contienen grupos uretano, cuya viscosidad debe disminuirse según la invención mediante alofanatización con monoisocianatos, presenten grupos que se endurecen por radiación, es conveniente entonces añadir estabilizadores durante o tras la formación de uretanos para impedir una polimerización anticipada. Tales estabilizadores pueden añadirse lógicamente también por primera vez o de manera complementaria en caso de la formación de alofanatos posterior de por medio de monoisocianato.

Un estabilizador preferido es fenotiazina. Otros estabilizadores posibles son fenoles tales como para-metoxifenol, 2,5-di-terc-butilhidroquinona o 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol. Son adecuados también compuestos de N-oxilo para la estabilización tales como por ejemplo N-óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) o sus derivados. Igualmente, los estabilizadores pueden incorporarse también químicamente de manera conjunta en el aglutinante, a este respecto son adecuados compuestos de las clases anteriormente mencionadas especialmente cuando portan aún otros grupos alcohol alifáticos libres o grupos amino primario o secundario y con ello pueden unirse a través de grupos uretano o de urea químicamente a compuestos del componente A). Para ello son especialmente adecuados N-óxido de 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidina.

Los compuestos de la clase de los HALS (HALS = *hindered amine light stabilizers*, estabilizadores ligeros de aminas impedidas) son menos adecuados como estabilizadores, dado que no permiten de manera conocida ninguna estabilización eficaz de ese modo y más bien pueden conducir a una polimerización por radicales “que avanza despacio” de grupos insaturados.

Los estabilizadores pueden seleccionarse de modo que sean estables bajo la influencia del catalizador de alofanatización y no reaccionen en las condiciones de reacción con un componente del procedimiento según la invención. Esto puede conducir a la pérdida de la propiedad de estabilización.

Para la estabilización de la mezcla de reacción, especialmente en caso de existir grupos que se endurecen por radiación insaturados, frente a la polimerización anticipada, puede conducirse durante la uretanización y/o la alofanatización un gas que contiene oxígeno, preferentemente aire, en y/o a través de la mezcla de reacción durante la. Es preferente que el gas tenga un porcentaje lo más reducido posible de humedad para impedir la reacción no deseada en caso de presencia de isocianato.

En una forma de realización preferida, cuando deben prepararse compuestos de baja viscosidad que se endurecen por radiación, se añade durante la preparación de la uretanización y la alofanatización posterior un estabilizador del tipo mencionado anteriormente y finalmente, tras la alofanatización, para alcanzar una estabilidad duradera, se estabiliza posteriormente otra vez con un estabilizador fenólico y eventualmente se satura el producto de reacción con aire.

El estabilizador se usa a este respecto, habitualmente en cantidades del 0,001 - 5,0 % en peso, preferentemente del 0,01 - 2,0 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,05 - 1,0 % en peso con respecto al contenido en sólidos del producto de procedimiento.

Los alofanatos según la invención pueden usarse para fabricar recubrimientos y lacas así como adhesivos, tintas, resinas de colado, masas dentales, encolantes, sustancias protectoras fotosensibles, sistemas de estereolitografía, resinas para materiales compuestos y masas de obturación. En caso de adhesión u obturación es condición previa, sin embargo, con la reticulación a través de grupos que se endurecen por radiación que al menos uno de los dos sustratos que van a adherirse o que van a obturarse entre sí deba ser permeable a la radiación UV, o sea generalmente transparente. En caso de la radiación de electrones ha de prestarse atención a una permeabilidad suficiente a electrones.

La aplicación de los agentes de recubrimiento según la invención sobre el material que va a revestirse se realiza con los procedimientos habituales y conocidos en la tecnología de recubrimiento tales como inyección, extensión por rasqueta, laminado, colado, inmersión, proyección, encolado o pulverización o mediante técnicas de impresión tales como serigrafía, huecograbado, flexografía o impresión offset así como mediante procedimientos de transferencia.

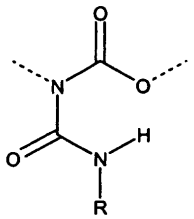
Sustratos adecuados para el recubrimiento o la adhesión son por ejemplo madera, metal, especialmente también metal tal como se usa en las aplicaciones del denominado lacado para hilos, bobinas, recipientes o contenedores, además plástico también en forma de láminas, especialmente ABS, AMMA, ASÄ, CA, 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 (siglas según la norma DIN 7728T1), papel, cuero, materiales textiles, fieltro, vidrio, madera, productos derivados de madera, corcho, sustratos inorgánicamente unidos tales como placas de madera y fibrocemento, grupos estructurales electrónicos o sustratos minerales. Pueden lacarse también sustratos que están compuestos por diversos de los materiales mencionados anteriormente, o sustratos ya recubiertos tales como vehículos, aviones o barcos así como sus partes, especialmente carrocerías o piezas adosadas. También es posible aplicar los agentes de recubrimiento sólo temporalmente sobre un sustrato, después endurecer parcial o completamente y eventualmente desprender otra vez, para fabricar por ejemplo láminas.

Es especialmente ventajosa la alofanatización según la invención para preparar cuidadosamente componentes para agentes de recubrimiento que se endurecen por radiación, adhesivos o sellantes, que o bien son sistemas que endurecen por radiación únicamente o bien los denominados sistemas de curado doble con los que tiene lugar un endurecimiento combinado mediante endurecimiento por radiación y reticulación con la formación de uretano o urea.

Por tanto, otro objeto de la invención son agentes de recubrimiento que contienen

a) uno o varios de los alofanatos según la invención, correspondiendo los grupos alofanato contenidos en los alofanatos según la invención en al menos el 10 % en moles a la fórmula general (I),



(I)

en la que R es un resto metilo, isopropilo, n-butilo, terc-butilo, n-hexilo, ciclohexilo, estearilo, fenilo (incluyendo formas cloradas), 1-naftilo, o-, m- o p-toloilo (incluyendo formas fluoradas y cloradas), p-isopropilfenilo, 2,6-diisopropilfenilo o p-toluensulfonilo y los compuestos contienen al menos un grupo que se endurece por radiación seleccionado del grupo de grupos éter vinílico, maleinilo, fumarilo, maleinimido, diciclopentadienilo, acrilamido, acrilo y metacrilo.

b) Eventualmente uno o varios poliisocianatos con grupos isocianatos libres o bloqueados, que están libres de grupos que se endurecen por radiación,

c) eventualmente otros compuestos distintos de los de a) con grupos que se endurecen por radiación, que presentan eventualmente grupos NCO libres o bloqueados,

d) eventualmente uno o varios compuestos que contienen hidrógeno activo que reacciona con isocianatos

e) iniciadores,

f) eventualmente disolventes y

g) eventualmente adyuvantes y aditivos.

Los poliisocianatos del componente b) son en si conocidos por el experto. Preferentemente se usan en este caso compuestos modificados eventualmente con grupos isocianurato, alofanato, biuret, uretdiona y/o iminooxadiazintriona a base de diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano y/o diisocianato de trimetilhexametileno.

A los compuestos del componente c) pertenecen compuestos tales como especialmente acrilatos de uretano preferentemente a base de diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano y/o diisocianato de trimetilhexametileno, que pueden estar modificados eventualmente con grupos isocianurato, alofanato, biuret, uretdiona y/o iminooxadiazintriona, que no presentan funciones que contienen hidrógeno activo, reactivo frente a grupos isocianato.

Los acrilatos de uretano que contienen NCO pueden adquirirse comercialmente en Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE como Roskydal® UA VP LS 2337, Roskydal® UA VP LS 2396 o Roskydal® UA XP 2510.

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

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 activos tales como hidroxilo, amina o tiol.

Preferentemente son compuestos polihidroxílicos saturados, por ejemplo los poliéterpolioles, poliésterpolioles, policarbonatopolioles, poli(met)acrilatopolioles, poliuretanopolioles en sí conocidos por la tecnología del recubrimiento, del encolado, de las tintas o de las masas de obturación, que no presentan ningún grupo que reacciona con la acción de radiación actínica con compuestos etilénicamente insaturados con la polimerización.

Compuestos hidroxifuncionales insaturados son por ejemplo los acrilatos epoxídicos, acrilatos de poliéster, acrilatos de poliéter, acrilatos de uretano así como poliacrilatos acrilados conocidos en la técnica de los recubrimientos que se endurecen por radiación, que presentan un índice de OH de 30 mg a 300 mg de KOH/g.

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

Como iniciadores del componente e) para una polimerización por radicales pueden usarse iniciadores que pueden activarse mediante radiación y/o térmicamente. Se prefieren en este caso fotoiniciadores que se activan mediante luz visible o UV. Los fotoiniciadores son compuestos en sí conocidos, comercialmente distribuidos, diferenciándose entre iniciadores unimoleculares (tipo I) y bimoleculares (tipo II). Los sistemas (tipo I) adecuados son cetocompuestos aromáticos, 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. Además son adecuados los iniciadores (tipo II) tales como benzoína y sus derivados, bencilcetales, óxidos de acilfosfina por ejemplo óxido de 2,4,6-trimetil-benzoildifenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, ésteres del ácido fenilglioxílico, canforquinona, α-aminoalquilfenonas, α,α-dialcoxiacetofenonas y α-hidroxialquilfenonas.

Los iniciadores, que se usan en cantidades entre el 0,1 % y el 10 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 5 % en peso, con respecto al peso del aglutinante de laca, pueden usarse como sustancia individual o, debido a efectos sinérgicos ventajosos más frecuentes, también en combinación entre sí.

Si se usan haces de electrones en lugar de radiación UV, entonces no se necesita ningún fotoiniciador. La radiación de electrones se genera tal como lo sabe el experto, por medio de emisión térmica y se acelera a través de una diferencia de potencial. Los electrones ricos en energía chocan entonces mediante una lámina de titanio y se desvían hacia el aglutinante que va a endurecerse. Los principios generales del endurecimiento por radiación de electrones 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, pág. 101-157, 1991.

En el caso de un endurecimiento térmico de los dobles enlaces activos, puede realizarse éste también añadiendo formadores de radicales que se disgregan térmicamente. Son adecuados, tal como lo sabe el experto, por ejemplo peroxicompuestos tales como dicarbonatos de dialcoxilo tales como por ejemplo peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexilo), peróxidos de dialquilo tales como por ejemplo peróxido de dilaurilo, perésteres de ácidos aromáticos o alifáticos tales como por ejemplo perbenzoato de terc-butilo o peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, peróxidos inorgánicos tales como por ejemplo peroxodisulfato de amonio, peroxodisulfato de potasio, peróxidos orgánicos tales como por ejemplo 2,2-bis(terc-butilperoxi)butano, peróxido de dicumilo, hidroperóxido de terc-butilo o también azocompuestos tales como 2,2'-azobis[N-(2-propenil)-2-metilpropionamidas], 1-[(ciano-1-metiletil)azo]formamidas, 2,2'-azobis(N-butil-2-metilpropionamidas), 2,2'-azobis(N-ciclohexil-2-metilpropionamidas), 2,2-azobis{2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamidas), 2,2'-azobis{ 2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamidas, 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamidas. Son posibles también 1,2-difeniletanos altamente sustituidos (benzopinacoles), tales como por ejemplo 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano, 1,1,2,2-tetrafenil-etanodiol-1,2 o también sus derivados sililados.

También es posible usar una combinación de iniciadores que pueden activarse mediante luz UV y térmicamente.

A los adyuvantes y aditivos del componente f) pertenecen disolventes del tipo mencionado anteriormente.

Además pueden estar contenidos en g) para aumentar la estabilidad frente a la intemperie de las capas de laca endurecidas también absorbedores UV y/o estabilizadores HALS. Se prefiere la combinación. Los primeros debían tener una zona de absorción de cómo máximo 390 nm como tipos de trifeniltriazina (por ejemplo Tinuvin® 400 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE)), benzotriazoles tales como Tinuvin® 622 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE) o dianilidas de ácido oxálico (por ejemplo Sanduvor® 3206 (Clariant, Muttenz, CH))) y se añaden en un 0,5 - 3,5 % en peso con respecto a la resina sólida. Los estabilizadores HALS adecuados pueden obtenerse comercialmente (Tinuvin® 292 o Tinuvin® 123 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE) o Sanduvor® 3258 (Clariant, Muttenz, CH). Las cantidades preferidas son del 0,5-2,5 % en peso con respecto a la resina sólida.

Igualmente pueden estar contenidos en e) pigmentos, colorantes, cargas, aditivos de desarrollo y desaireación.

Además, siempre que sea necesario, pueden estar contenidos en g) los catalizadores conocidos a partir de la química de poliuretanos para acelerar la reacción de NCO/OH. Estos son por ejemplo sales de estaño o zinc o compuestos de organoestaño, jabones de estaño y/o zinc tales como por ejemplo octoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño o aminas terciarias tales como por ejemplo diazabiciclo[2,2,2]octano (DABCO).

Tras la aplicación pueden eliminarse, por ejemplo, completa o parcialmente los disolventes contenidos para el endurecimiento mediante ventilación.

A continuación o simultáneamente pueden realizarse de manera posterior o simultánea el o los procesos de endurecimiento térmicos eventualmente necesarios y el o los procesos de endurecimiento fotoquímicos.

En caso necesario, el endurecimiento térmico puede realizarse a temperatura ambiente sin embargo también a temperatura elevada, de manera preferida a 40 - 160 ºC, preferentemente a 60 - 130 ºC, de manera especialmente preferida a 80-110 ºC.

En caso de uso de fotoiniciadores en d) el endurecimiento por radiación se realiza preferentemente mediante la acción de radiación rica en energía, o sea radiación UV o luz del día, por ejemplo luz de longitud de onda de 200 nm a 700 nm o mediante irradiación con electrones ricos en energía (radiación de electrones, de 150 keV a 300 keV). Como fuentes de radiación para luz o luz UV sirven por ejemplo lámparas de vapor de mercurio de alta o media presión, pudiéndose modificar el vapor de mercurio mediante dopaje con otros elementos como galio o hierro. También son posibles láseres, lámparas pulsadas (conocidas con la denominación emisor de destellos UV), lámparas de halógeno o emisores de excímeros. Los emisores pueden estar configurados de manera condicionada por el modelo o mediante el uso de filtros y/o reflectores especiales de modo que se impida la salida de una parte del espectro UV. Por ejemplo puede filtrarse la radiación asignada a UV-C y UV-B, por ejemplo por motivos higiénicos de trabajo. Los emisores pueden estar instalados de manera fija, de modo que se mueve el artículo que va a irradiarse por medio de un dispositivo mecánico a la fuente de radiación o los emisores pueden ser móviles y el artículo que va a irradiarse no cambia su sitio con el endurecimiento. La dosis de radiación habitual suficiente para la reticulación en caso de endurecimiento por UV se encuentra en el intervalo de 80 mJ/cm^2 a 5000 mJ/cm^2.

La irradiación puede realizarse eventualmente también excluyendo oxígeno, por ejemplo bajo atmósfera de gas inerte o atmósfera reducida en oxígeno. Como gases inertes son adecuados preferentemente nitrógeno, dióxido de carbono, gases nobles o gases de combustión. Además la irradiación puede realizarse cubriéndose el recubrimiento con medios transparentes a la radiación. Ciertos ejemplos de ello son por ejemplo láminas de plástico, vidrio o líquidos como agua.

Según en cada caso la dosis de radiación y las condiciones de endurecimiento puede variarse el tipo y la concentración del iniciador eventualmente usado de manera conocida por el experto.

De manera especialmente preferente se usan para el endurecimiento emisores de alta presión de mercurio en instalaciones fijas. Los fotoiniciadores se usan entonces en concentraciones del 0,1 % al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,2 % al 3,0 % en peso con respecto al cuerpo sólido del recubrimiento. Para endurecer estos recubrimientos se usa preferentemente una dosis de 200 mJ/cm^2 a 3000 mJ/cm^2 medida en el intervalo de longitud de onda de 200 nm a 600 nm.

En caso de uso de iniciadores que pueden activarse térmicamente en d) se alcanza el endurecimiento mediante el aumento de la temperatura. A este respecto, la energía térmica puede introducirse mediante radiación, conducción de calor y/o convección en el recubrimiento, usando habitualmente los emisores de infrarrojo, emisores de infrarrojo cercano y/u hornos usuales en la tecnología de recubrimiento.

Los espesores de capa aplicados (antes del endurecimiento) se encuentran normalmente entre 0,5 μm y 5000 μm, preferentemente entre 5 μm y 1000 μm, de manera especialmente preferente entre 15 μm y 200 μm. En caso de uso de disolventes, estos se eliminan tras la aplicación y antes del endurecimiento mediante los procedimientos habituales.

Ejemplos

Todos los datos de porcentaje se refieren, siempre que no se indique lo contrario, a porcentajes en peso.

La determinación de los contenidos en NCO en % se realizó a través de titulación inversa con ácido clorhídrico 0,1 mol/l tras la reacción con butilamina, base según la norma DIN EN ISO 11909.

Las mediciones de viscosidad se realizaron con un viscosímetro de rotación de placa-placa, RotoVisko 1 de la empresa Haake, DE según la norma ISO/DIS 3219:1990.

La temperatura del entorno imperante en el momento de la realización del ensayo de 23 ºC se designa como TA.

<u>Preparación de 2-etilhexanoato de colina</u>

En un matraz de 1000 ml con dispositivo agitador se disolvieron a TA 83 g de 2-etilhexanoato de sodio en 600 ml de metanol. Se añadieron a continuación 69,8 g de cloruro de colina en porciones, y se agitó la mezcla durante otras 10 horas a temperatura ambiente. Se separó por filtración el precipitado generado y se concentró la disolución en el rotavapor a presión reducida hasta aproximadamente un tercio, hasta que se formó de nuevo un precipitado. Se diluyó con aproximadamente 400 ml de acetona, de filtró de nuevo y se eliminó otra vez el disolvente a presión

reducida. Se suspendió el residuo que queda otra vez en aproximadamente 400 ml de acetona, se filtró y se eliminó el disolvente. Se obtuvieron 117 g de producto líquido estable frente a la cristalización, que se usó en esta forma como catalizador de alofanatización.

Ejemplo 1: Aglutinante que contiene alofanatos según la invención

En un matraz de cuatro cuellos de 500 ml con refrigerador a reflujo, baño de aceite calefactable, agitador mecánico, paso de aire, termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron 175,77 g de diisocianato de hexametileno (Desmodur® H, Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE) y 50 mg de fenotiazina y se calentaron hasta 70 ºC. Se añadieron 25 mg de dilaurato de dibutilestaño (Desmorapid Z, Bayer MaterialScience, Leverkusen) y se añadieron gota a gota 203,79 g de acrilato de hidroxipropilo, de modo que la temperatura no excediera de 80 ºC. Se agitó posteriormente, hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico del 5,77 %. A continuación se añadieron 119,61 g de isocianato de hexilo, se elevó la temperatura hasta 80 ºC, y se dosificaron durante 6 horas 0,75 g de 2-etilhexanoato de colina lentamente. Tras aproximadamente más de la mitad del tiempo pudo observarse una clara reacción exotérmica, que hizo necesario un enfriamiento de la mezcla de reacción. A pesar de ello se condujo la dosificación hasta el final, y se agitó posteriormente aún dos horas adicionales. La resina incolora tenía aún un contenido en NCO del 0,74 %, que se hizo reaccionar hasta el agotamiento mediante la adición de 2,6 g de metanol y agitación durante dos horas a 60 ºC. Se obtuvo una resina incolora con un contenido en NCO residual del 0 % y una viscosidad de 13.000 mPas (23 ºC).

Ejemplo 2: Aglutinante que contiene alofanatos según la invención

En un matraz de cuatro cuellos de 500 ml con refrigerador a reflujo, baño de aceite calefactable, agitador mecánico, paso de aire, termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron 185,57 g de diisocianato de hexametileno (Desmodur® H, Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE) y 25 mg de fenotiazina y se calentaron hasta 70 ºC. Se añadieron 25 mg de dilaurato de dibutilestaño (Desmorapid Z, Bayer MaterialScience, Leverkusen) y se añadieron gota a gota 215,15 g de acrilato de hidroxipropilo, de modo que la temperatura no excediera de 80 ºC. Se agitó posteriormente, hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico del 5,77 %. A continuación se añadieron 98,48 g de isocianato de butilo (Lanxess, Leverkusen, contenido en cloro hidrolizable de aproximadamente 100 ppm), se elevó la temperatura hasta 80 ºC, y se dosificaron durante 6 horas 0,75 g de 2-etilhexanoato de colina lentamente. Tras aproximadamente más de la mitad del tiempo pudo observarse una clara reacción exotérmica, que hizo necesario un enfriamiento de la mezcla de reacción. A pesar de ello se condujo la dosificación hasta el final, y se agitó posteriormente aún dos horas adicionales. La resina incolora tenía aún un contenido en NCO del 0,45 %, que se hizo reaccionar hasta el agotamiento mediante la adición de 1,7 g de metanol y agitación durante dos horas a 60 ºC. Se obtuvo una resina incolora con un contenido en NCO residual del 0 % y una viscosidad de 25.500 mPas (23 ºC).

Ejemplo comparativo con 1 y 2: Aglutinante que contiene alofanatos no según la invención

En un matraz de cuatro cuellos de 500 ml con refrigerador a reflujo, baño de aceite calefactable, agitador mecánico, paso de aire, termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron 231,16 g de diisocianato de hexametileno (Desmodur® H, Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE) y 50 mg de fenotiazina y se calentaron hasta 70 ºC. Se añadieron 25 mg de dilaurato de dibutilestaño (Desmorapid Z, Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE) y se añadieron gota a gota 268,01 g de acrilato de hidroxipropilo, de modo que la temperatura no excediera de 80 ºC. Se agitó posteriormente, hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico del 5,77 %. A continuación se elevó la temperatura hasta 80 ºC, y se dosificaron durante 6 horas 0,75 g de 2-etilhexanoato de colina lentamente. Tras aproximadamente más de la mitad del tiempo pudo observarse una clara reacción exotérmica, que hizo necesario un enfriamiento de la mezcla de reacción. A pesar de ello se condujo la dosificación hasta el final, y se agitó posteriormente aún dos horas adicionales. Se obtuvo una resina incolora con un contenido en NCO residual del 0,1 % y una viscosidad de 75.400 mPas (23 ºC).

Ejemplo 3: Aglutinante que contiene alofanatos según la invención

En un matraz de cuatro cuellos de 500 ml con refrigerador a reflujo, baño de aceite calefactable, agitador mecánico, paso de aire, termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron 148,62 g de diisocianato de hexametileno (Desmodur® H, Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE) y 40 mg de fenotiazina y se calentaron hasta 70 ºC. se añadieron 20 mg de dilaurato de dibutilestaño (Desmorapid Z, Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE) y se añadieron gota a gota 160,82 g de acrilato de hidroxipropilo, de modo que la temperatura no excediera de 80 ºC. Se agitó posteriormente, hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico del 7,18 %. A continuación se añadieron 89,90 g de isocianato de hexilo, se elevó la temperatura hasta 80 ºC, y se dosificaron durante 6 horas 0,60 g de 2-etilhexanoato de colina lentamente. Tras aproximadamente más de la mitad del tiempo pudo observarse una clara reacción exotérmica, que hizo necesario un enfriamiento de la mezcla de reacción. A pesar de ello se condujo la dosificación hasta el final, y se agitó posteriormente aún dos horas adicionales. La resina incolora tenía aún un contenido en NCO del 0,6 %, que se hizo reaccionar hasta el agotamiento mediante la adición de 1,9 g de metanol y agitación durante dos horas a 60 ºC. Se obtuvo una resina incolora con un contenido en NCO residual del 0 % y una viscosidad de 27.100 mPas (23 ºC).

Ejemplo 4: Aglutinante que contiene alofanatos según la invención

En un matraz de cuatro cuellos de 500 ml con refrigerador a reflujo, baño de aceite calefactable, agitador mecánico, paso de aire, termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron 195,47 g de diisocianato de hexametileno (Desmodur® H, Bayer MaterialScience, Leverkusen) y 25 mg de fenotiazina y se calentaron hasta 70 ºC. Se añadieron 25 mg de dilaurato de dibutilestaño (Desmorapid Z, Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE) y se añadieron gota a gota 211,52 g de acrilato de hidroxipropilo, de modo que la temperatura no excediera de 80 ºC. Se agitó posteriormente, hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico del 7,18 %. A continuación se añadieron 92,21 g de isocianato de butilo (Lanxess, Leverkusen, contenido en cloro hidrolizable de aproximadamente 100 ppm), se elevó la temperatura hasta 80 ºC, y se dosificaron durante 6 horas 0,75 g de 2-etilhexanoato de colina lentamente. Tras aproximadamente más de la mitad del tiempo pudo observarse una clara reacción exotérmica, que hizo necesario un enfriamiento de la mezcla de reacción. A pesar de ello se condujo la dosificación hasta el final, y se agitó posteriormente aún dos horas adicionales. La resina incolora tenía aún un contenido en NCO del 0,3 %, que se hizo reaccionar hasta el agotamiento mediante la adición de 1,2 g de metanol y agitación durante dos horas a 60 ºC. Se obtuvo una resina incolora con un contenido en NCO residual del 0 % y una viscosidad de 48.000 mPas (23 ºC).

Ejemplo comparativo con 3 y 4: Aglutinante que contiene alofanatos no según la invención

En un matraz de cuatro cuellos de 500 ml con refrigerador a reflujo, baño de aceite calefactable, agitador mecánico, paso de aire, termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron 239,74 g de diisocianato de hexametileno y 50 mg de fenotiazina y se calentaron hasta 70 ºC. Se añadieron 25 mg de dilaurato de dibutilestaño y se añadieron gota a gota 259,43 g de acrilato de hidroxipropilo, de modo que la temperatura no excediera de 80 ºC. Se agitó posteriormente, hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico del 7,18 %. A continuación se añadieron a 70 ºC durante 6 horas 0,75 g de 2-etilhexanoato de colina lentamente. Tras aproximadamente más de la mitad del tiempo pudo observarse una clara reacción exotérmica, que hizo necesario un enfriamiento de la mezcla de reacción. A pesar de ello se condujo la dosificación hasta el final, y se agitó posteriormente aún una hora adicional. Se obtuvo una resina incolora con un contenido en NCO residual del 0,0 % y una viscosidad de 125.000 mPas (23 ºC).

Ejemplo 5: Aglutinante que contiene alofanatos según la invención

En un matraz de cuatro cuellos de 500 ml con refrigerador a reflujo, baño de aceite calefactable, agitador mecánico, paso de aire, termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron 194,52 g de diisocianato de hexametileno (Desmodur® H, Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE) y 25 mg de fenotiazina y se calentaron hasta 70 ºC. Se añadieron 25 mg de dilaurato de dibutilestaño (Desmorapid Z, Bayer MaterialScience, Leverkusen) y se añadieron gota a gota 201,45 g de acrilato de hidroxietilo, de modo que la temperatura no excediera de 80 ºC. Se agitó posteriormente, hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico del 6,13 %. A continuación se añadieron 103,23 g de isocianato de butilo (Lanxess, Leverkusen, DE, contenido en cloro hidrolizable de aproximadamente 100 ppm), se elevó la temperatura hasta 80 ºC, y se dosificaron durante 6 horas 0,75 g de 2-etilhexanoato de colina lentamente. Tras aproximadamente más de la mitad del tiempo pudo observarse una clara reacción exotérmica, que hizo necesario un enfriamiento de la mezcla de reacción. A pesar de ello se condujo la dosificación hasta el final, y se agitó posteriormente aún dos horas adicionales. La resina incolora tenía aún un contenido en NCO del 0,51 %, que se hizo reaccionar hasta el agotamiento mediante la adición de 2,0 g de metanol y agitación durante dos horas a 60 ºC. Se obtuvo una resina incolora con un contenido en NCO residual del 0 % y una viscosidad de 12.000 mPas (23 ºC).

Ejemplo 6: Aglutinante que contiene alofanatos según la invención

En un matraz de cuatro cuellos de 500 ml con refrigerador a reflujo, baño de aceite calefactable, agitador mecánico, paso de aire, termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron 177,24 g de diisocianato de hexametileno (Desmodur® H, Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE) y 25 mg de fenotiazina y se calentaron hasta 70 ºC. Se añadieron 25 mg de dilaurato de dibutilestaño (Desmorapid Z. Bayer MaterialScience, Leverkusen) y se añadieron gota a gota 227,90 g de acrilato de hidroxibutilo, de modo que la temperatura no excediera de 80 ºC. Se agitó posteriormente, hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico del 5,46 %. A continuación se añadieron 94,06 g de isocianato de butilo (Lanxess, Leverkusen, DE, contenido en cloro hidrolizable de aproximadamente 100 ppm), se elevó la temperatura hasta 80 ºC, y se dosificaron durante 6 horas 0,75 g de 2-etilhexanoato de colina lentamente. Tras aproximadamente más de la mitad del tiempo pudo observarse una clara reacción exotérmica, que hizo necesario un enfriamiento de la mezcla de reacción. A pesar de ello se condujo la dosificación hasta el final, y se agitó posteriormente aún dos horas adicionales. La resina incolora tenía aún un contenido en NCO del 0,33 %, que se hizo reaccionar hasta el agotamiento mediante la adición de 1,3 g de metanol y agitación durante dos horas a 60 ºC. Se obtuvo una resina incolora con un contenido en NCO residual del 0 % y una viscosidad de 3.800 mPas (23 ºC).

Ejemplo 7: Aglutinante que contiene alofanatos según la invención

En un matraz de cuatro cuellos de 500 ml con refrigerador a reflujo, baño de aceite calefactable, agitador mecánico, paso de aire, termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron 137,42 g de diisocianato de hexametileno (Desmodur® H, Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE) y 15 mg de fenotiazina y se calentaron hasta 70 ºC. Se añadieron 25 mg de dilaurato de dibutilestaño (Desmorapid Z, Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE) y se añadieron gota a gota 288,87 g de metacrilato de 3-acriloiloxi-2-hidroxipropilo (GAMA, preparación por ejemplo

según la solicitud no publicada previamente DE 10 35 77 12.2, ejemplo 17), de modo que la temperatura no excediera de 80 ºC. Se agitó posteriormente, hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico del 4,02 %. A continuación se añadieron 72,92 g de isocianato de butilo (Lanxess, Leverkusen, DE, contenido en cloro hidrolizable de aproximadamente 100 ppm), se elevó la temperatura hasta 80 ºC, y se dosificaron durante 9 horas 2,25 g de 2-etilhexanoato de colina lentamente. Tras aproximadamente más de la mitad del tiempo pudo observarse una clara reacción exotérmica, que hizo necesario un enfriamiento de la mezcla de reacción. A pesar de ello se condujo la dosificación hasta el final, y se agitó posteriormente aún dos horas adicionales. La resina incolora tenía aún un contenido en NCO del 0,67 %, que se hizo reaccionar hasta el agotamiento mediante la adición de 2,25 g de metanol y agitación durante dos horas a 60 ºC. Se obtuvo una resina incolora con un contenido en NCO residual del 0 % y una viscosidad de 110.000 mPas (23 ºC).

Ejemplo comparativo con 7: Aglutinante que contiene alofanatos no según la invención

En un matraz de cuatro cuellos de 500 ml con refrigerador a reflujo, baño de aceite calefactable, agitador mecánico, paso de aire, termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron 160,92 g de diisocianato de hexametileno (Desmodur® H, Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE) y 15 mg de fenotiazina y se calentaron hasta 70 ºC. Se añadieron 25 mg de dilaurato de dibutilestaño (Desmorapid Z, Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE) y se añadieron gota a gota 338,29 g de metacrilato de 3-acriloiloxi-2-hidroxipropilo (GAMA, preparación por ejemplo según la solicitud no publicada previamente DE 10 35 77 12.2, ejemplo 17), de modo que la temperatura no excediera de 80 ºC. Se agitó posteriormente, hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico del 4,02 %. Se dosificaron entonces durante 9 horas 2,25 g de 2-etilhexanoato de colina lentamente. Tras aproximadamente más de la mitad del tiempo pudo observarse una clara reacción exotérmica, que hizo necesario un enfriamiento de la mezcla de reacción. A pesar de ello se condujo la dosificación hasta el final, y se agitó posteriormente aún dos horas adicionales. La resina incolora tenía aún un contenido en NCO del 0,24 %, que se hizo reaccionar hasta el agotamiento mediante la adición de 1,3 g de etanol y agitación durante dos horas a 60 ºC. Se obtuvo una resina incolora con un contenido en NCO residual del 0 % y una viscosidad que va a determinarse tan solo con dificultad de aproximadamente 420.000 mPas (23 ºC).

Ejemplo 8: Aglutinante que contiene alofanato e isocianurato según la invención

En un matraz de cuatro cuellos de 2000 ml con refrigerador a reflujo, baño de aceite calefactable, agitador mecánico, paso de aire, termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron 949,60 g de isocianurato de HDI (Desmodur® N3600, Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE), 200 mg de fenotiazina, 1,99 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y 1,49 g de dilaurato de dibutilestaño (Desmorapid Z, Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE) y se calentaron hasta 60 ºC. Se añadieron gota a gota entonces 167,73 g de acrilato de hidroxipropilo y a continuación 349,22 g de acrilato de hidroxietilo, de modo que la temperatura no excediera de 65 ºC. Entonces se hizo reaccionar el exceso de isocianato con 62,88 g de 2-etilhexanodiol. Se agitó posteriormente, hasta que ya no pudo detectarse ningún contenido en NCO. A continuación se añadieron en primer lugar 6,96 g de 2-etilhexanoato de colina y entonces 459,83 g de isocianato de butilo (Lanxess, Leverkusen, DE, contenido en cloro hidrolizable de aproximadamente 100 ppm) y se elevó la temperatura hasta 80 ºC. Tras aproximadamente una hora pudo observarse una clara reacción exotérmica, que hizo necesario un enfriamiento de la mezcla de reacción; se agitó posteriormente aún dos horas adicionales. Finalmente se diluyó la resina incolora con 500 g de diacrilato de hexanodiol. El producto presentó una viscosidad de 9.800 mPas (23 ºC).

Ejemplo comparativo con 8: Aglutinante que contiene isocianurato no según la invención

En un matraz de cuatro cuellos de 2000 ml con refrigerador a reflujo, baño de aceite calefactable, agitador mecánico, paso de aire, termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron 744,21 g de isocianurato de HDI (Desmodur® N3600, Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE), 300 g de diacrilato de hexanodiol, 1,20 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y 0,09 g de dilaurato de dibutilestaño (Desmorapid Z, Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE) y se calentaron hasta 60 ºC. Se añadieron gota a gota entonces 131,45 g de acrilato de hidroxipropilo y a continuación se añadieron gota a gota 273,69 g de acrilato de hidroxietilo, de modo que la temperatura no excediera de 65 ºC. Entonces se hizo reaccionar el exceso de isocianato con 49,28 g de 2-etilhexanodiol. Se agitó posteriormente, hasta que ya no pudo detectarse ningún contenido en NCO. Se obtuvo una resina incolora con una viscosidad de 21.100 mPas (23 ºC).

Ejemplo 9: Aglutinante que contiene alofanatos según la invención

En un matraz de cuatro cuellos de 1000 ml con refrigerador a reflujo, baño de aceite calefactable, agitador mecánico, paso de aire, termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron 124,59 g de diisocianato de hexametileno (Desmodur® H, Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE), 0,15 g de fenotiazina y 0,375 g de dilaurato de dibutilestaño (Desmorapid Z, Bayer MaterialScience, Leverkusen) y se calentaron hasta 70 ºC. Se añadieron gota a gota entonces 86,02 g de acrilato de hidroxietilo y a continuación 420,2 g de un poliéster líquido de baja viscosidad (Oxyester T1136® , Degussa, Marl, DE), de modo que la temperatura no excediera de 85 ºC y se agitaron, hasta que ya no pudo detectarse ningún NCO residual. Una muestra tomada para la medición de la viscosidad se solidificó a temperatura ambiente (valor comparativo). A continuación se añadieron 117,54 g de isocianato de butilo (Lanxess, Leverkusen, DE, contenido en cloro hidrolizable de aproximadamente 100 ppm), se elevó la temperatura hasta 80

ºC, y se dosificaron durante 9 horas 2,25 g de 2-etilhexanoato de colina lentamente. Tras aproximadamente más de la mitad del tiempo pudo observarse una clara reacción exotérmica, que hizo necesario un enfriamiento de la mezcla de reacción. A pesar de ello se condujo la dosificación hasta el final, y se agitó posteriormente aún dos horas adicionales. La resina incolora tenía aún un contenido en NCO del 0,54 %, que se hizo reaccionar hasta el agotamiento mediante la adición de 3,08 g de metanol y agitación durante dos horas a 60 ºC. Se obtuvo una resina incolora con un contenido en NCO residual del 0 % y una viscosidad de 41.400 mPas (23 ºC).

Ejemplo 10: Aglutinante que contiene alofanatos según la invención

En un vaso de precipitados de 2000 ml con cubierta de superficie plana de cuatro cuellos, baño de aceite calefactable, agitador mecánico, paso de aire, termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron 151,2 g de diisocianato de hexametileno (Desmodur® H, Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE), 0,21 g de fenotiazina y 0,52 g de dilaurato de dibutilestaño (Desmorapid Z, Bayer Material-Science, Leverkusen) y se calentaron hasta 80 ºC. Se añadieron gota a gota entonces 78,0 g de acrilato de hidroxipropilo y a continuación 1359,5 g de un poliéster de ácido adípico, butanodiol, monoetilenglicol y dietilenglicol (Desmophen® 1652fl, Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE), de modo que la temperatura no excediera de 85 ºC y se agitaron, hasta que ya no pudo detectarse ningún NCO residual. La viscosidad del producto ascendía en ese momento a 230.000 mPas (23 ºC) (valor comparativo). Entonces se hicieron reaccionar 148,5 g de isocianato de butilo (Lanxess, Leverkusen, DE, contenido en cloro hidrolizable de aproximadamente 100 ppm) y a continuación se añadieron 2,24 g octoato de zinc y se agitaron durante diez horas a 80 ºC. Se añadieron gota a gota entonces 2,24 g adicionales de octoato de zinc y se agitaron durante otras diez horas. Se separó por reacción el contenido en NCO residual que queda del 0,93 % mediante la adición de 7,5 g de metanol y agitación de dos horas a 60 ºC. Se obtuvo una resina con una viscosidad de 85.000 mPas (23 ºC).

Ejemplo 11: Aglutinante que contiene alofanatos según la invención

En un matraz de cuatro cuellos de 500 ml con refrigerador a reflujo, baño de aceite calefactable, agitador mecánico, paso de aire, termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron 145,03 g de diisocianato de hexametileno (Desmodur® H, Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE) y 25 mg de fenotiazina y se calentaron hasta 70 ºC. Se añadieron 25 mg de dilaurato de dibutilestaño (Desmorapid Z, Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE) y se añadieron gota a gota 200,25 g de acrilato de hidroxietilo, de modo que la temperatura no excediera de 80 ºC. Se agitó posteriormente, hasta que la mezcla estaba libre de NCO. Una muestra tomada para la medición de la viscosidad se solidificó a temperatura ambiente (valor comparativo). A continuación se añadieron 153,92 g de isocianato de butilo (Lanxess, Leverkusen, DE, contenido en cloro hidrolizable de aproximadamente 100 ppm), se elevó la temperatura hasta 80 ºC, y se dosificaron durante 6 horas 0,75 g de 2-etilhexanoato de colina lentamente. Tras aproximadamente más de la mitad del tiempo pudo observarse una clara reacción exotérmica, que hizo necesario un enfriamiento de la mezcla de reacción. A pesar de ello se condujo la dosificación hasta el final, y se agitó posteriormente aún dos horas adicionales. La resina incolora tenía aún un contenido en NCO del 0,24 %, que se hizo reaccionar hasta el agotamiento mediante la adición de 1,32 g de etanol y agitación durante dos horas a 60 ºC. Se obtuvo una resina incolora con un contenido en NCO residual del 0 % y una viscosidad de 1.500 mPas (23 ºC).

Resumen:

Viscosidades		Según la invención	Comparación
Ejemplos	1	13.000 mPas	75.400 mPas
	2	25.500 mPas	75.400 mPas
	3	27.100 mPas	125.000 mPas
	4	48.000 mPas	125.000 mPas
	5	12.000 mPas	ningún ensayo -> conduce a producto sólido
	6	3.800 mPas	ningún ensayo -> conduce a producto sólido
	7	110.000 mPas	420.000 mPas
	8	9.800 mPas	21.100 mPas
	9	41.400 mPas	conduce a producto sólido

(continuación)

Viscosidades		Según la invención	Comparación
	10	85.000 mPas	230.000 mPas
	11	1.500 mPas	conduce a producto sólido

Puede distinguirse claramente que los aglutinantes no modificados presentan una viscosidad de dos a seis veces más alta que los aglutinantes modificados según la invención.

Ejemplo 12: Formulación de laca y laca

Una parte del producto del ejemplo 5 se mezcló de manera intensa con el 5,0 % del fotoiniciador Darocur® 1173 (fotoiniciador, producto comercial de Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE). Por medio de una rasqueta de hueso con una hendidura de 120 µm se puso la mezcla como película delgada sobre una placa de vidrio. Tras la irradiación UV (emisor de presión medio de mercurio, IST Metz GmbH, Nürtingen, DE, 750 mJ/cm^2) se obtuvo un recubrimiento transparente que presentaba una dureza Shore A de 126.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para disminuir la viscosidad de composiciones que contienen compuestos que contienen grupos uretano, con el que los grupos uretanos contenidos en los mismos se hacen reaccionar completa o parcialmente con monoisocianatos para dar grupos alofanatos y el compuesto que contiene grupos uretano contiene al menos un grupo que se endurece por radiación seleccionado del grupo de grupos éter vinílico, maleinilo, fumarilo, maleinimido, diciclopentadienilo, acrilamido, acrilo y metacrilo.

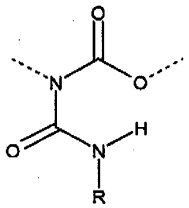
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** como monoisocianatos se usan isocianatos de alquilo con 1 - 20 átomos de C en el resto alquilo o isocianatos de arilo con 6 - 20 átomos de C en el resto arilo, en donde los restos alquilo o arilo mencionados podrían tener además de la función NCO aún otros grupos funcionales que sin embargo no tienen ni grupos isocianatos ni estructuras derivadas de grupos NCO.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** como monoisocianatos se usan isocianato de n-butilo o n-hexilo.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** para la alofanatización se añade un catalizador.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** el catalizador es un alcanoato de tetraalquilamonio u octoato de zinc.

6. Compuestos que contienen grupos alofanato, correspondiendo los grupos alofanato contenidos en los mismos en al menos el 10 % en moles a la fórmula general (I)



(I)

en la que R es un resto metilo, isopropilo, n-butilo, terc-butilo, n-hexilo, ciclohexilo, estearilo, fenilo (incluyendo formas cloradas), 1-naftilo, o-, m- o p-toloilo (incluyendo formas fluoradas y cloradas), p-isopropilfenilo, 2,6-diisopropilfenilo o p-toluensulfonilo,

y los compuestos contienen al menos un grupo que se endurece por radiación seleccionado del grupo de éter vinílico, maleinilo, fumarilo, maleinimido, diciclopentadienilo, acrilamido, acrilo y metacrilo.

7. Compuestos que contienen grupos alofanato según la reivindicación 6, **caracterizados porque** el resto R se deriva de isocianato de n-butilo o n-hexilo.

8. Compuestos que contienen grupos alofanato según la reivindicación 6 ó 7, **caracterizados porque** al menos el 40 % en moles de los grupos alofanato contenidos en los mismos corresponden a la fórmula (I).

9. Uso de los compuestos que contienen grupos alofanato según una de las reivindicaciones 6 a 8 en la fabricación de recubrimientos, adhesivos y sellantes.

10. Agente de recubrimiento que contiene

a) uno o varios compuestos que contienen grupos alofanato según una de las reivindicaciones 6 a 8,
b) eventualmente uno o varios poliisocianatos con grupos isocianato libres o bloqueados, que están libres de grupos que se endurecen por radiación,
c) eventualmente otros compuestos distintos de los de a) con grupos que se endurecen por radiación, que presentan 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
g) eventualmente adyuvantes y aditivos.

11. Sustratos recubiertos con recubrimientos que pueden obtenerse según la reivindicación 10.