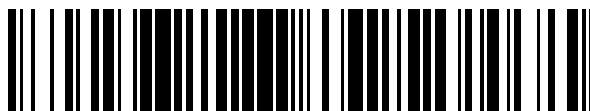


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 334**

51 Int. Cl.:
C08G 18/67 (2006.01)
C08G 18/78 (2006.01)
C09D 175/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08014570 .9**
96 Fecha de presentación: **16.08.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2031003**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.03.2009**

54 Título: **Procedimiento para preparar alofanatos de baja viscosidad con grupos que pueden endurecerse actínicamente**

30 Prioridad:
25.08.2007 DE 102007040239

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.03.2012

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

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

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

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

ES 2 377 334 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar alofanatos de baja viscosidad con grupos que pueden endurecerse actínicamente

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

El endurecimiento de sistemas de revestimiento que llevan dobles enlaces activos mediante radiación actínica, tal como por ejemplo luz UV, radiación IR o también radiación de electrones se conoce y está establecido técnicamente. Es uno de los procedimientos de endurecimiento más rápidos en la tecnología de revestimientos. Por tanto, los agentes de revestimiento basados en este principio se denominan sistemas que pueden endurecerse o que se endurecen por radiación o actínicamente.

De manera condicionada por los requerimientos ecológicos y económicos de usar lo menos posible o casi nada de disolvente orgánico en sistemas de laca 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 alifático y/o cicloalifático en exceso (véanse los documentos GB-A 994 890, EP-A 0 000 194 o EP-A 0 712 840). A continuación se realiza la eliminación del diisocianato que no ha reaccionado por medio de separación por destilación a vacío. Según el documento DE-A 198 60 041 puede realizarse este modo de procedimiento también con compuestos OH-funcionales con dobles enlaces activados, tales como por ejemplo acrilatos de hidroxialquilo, produciéndose sin embargo dificultades para preparar productos especialmente con bajo contenido de monómeros. Dado que la etapa de destilación debe transcurrir a temperaturas de hasta 135 °C, para poder reducir suficientemente el contenido de isocianato residual (< 0,5 % en peso de monómero residual), pueden reaccionar durante la purificación ya los dobles enlaces de manera térmicamente iniciada con polimerización, de modo que ya no pueden obtenerse productos buenos.

La preparación de aglutinantes con bajo contenido de monómeros, que contienen alofanato, que se endurecen por radiación a base de poliuretano se describe en los documentos EP-A 0 867 457 y US-A 5 739 251. Sin embargo, estos aglutinantes no llevan ningún doble enlace activado, sino grupos aliléter no reactivos (estructura $R-O-CH_2-CH=CH_2$). Por tanto se requiere la adición de diluyentes de reactivos (ésteres de bajo peso molecular del ácido acrílico), que introducen la reactividad UV necesaria.

Igualmente no han faltado estudios para preparar alofanatos indirectamente, a partir de otros derivados de isocianato, como 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, sin embargo no mencionándose en este caso ningún derivado que se endurece por radiación con dobles enlaces activados. La transferencia a los hechos especiales de sistemas que se endurecen por radiación se describe en el documento WO 2004/033522.

Otra vía es la apertura de uretdionas (véase Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium 2001, 28°, 405-419 así como el documento US-A 2003 0153713) para dar estructuras de alofanato, que pudo transferirse igualmente ya con éxito a sistemas que se endurecen por radiación (documento WO 2005/092942).

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

El documento US 5 777 024 describe la preparación de alofanatos que se endurecen por radiación de baja viscosidad mediante una reacción de monómeros hidroxifuncionales que llevan dobles enlaces activos con grupos isocianato de isocianurato-poliisocianatos modificados con alofanato. A este respecto, los restos unidos a través de los grupos alofanato están saturados, de manera que se prescinde de una posible funcionalidad superior.

Por el documento EP-B 694 531 se describe un procedimiento de múltiples etapas para preparar alofanatos hidrófilos con grupos que se endurecen por radiación. A este respecto, sin embargo, se prepara en primer lugar un uretano NCO-funcional y acrilato-funcional que se hidrofila y a continuación se alofanatiza tras la adición de un uretano adicional NCO-funcional y acrilato-funcional. Como temperatura de procedimiento para la alofanatización se indican temperaturas de 100 – 110 °C.

Finalmente se presentó en el documento EP-A 1 645 582 un procedimiento que conduce a alofanatos de baja viscosidad partiendo de diisocianatos sencillos mediante la reacción con acrilatos hidroxifuncionales sin destilación de los productos. Sin embargo es desventajoso de este procedimiento que haya que alcanzar una velocidad de reacción satisfactoria sólo con sales de amonio difícilmente accesibles. Tampoco son demasiado bajas las viscosidades de los productos descritos, tales como por ejemplo las viscosidades de los alofanatos, que pueden obtenerse mediante el procedimiento descrito en el documento EP-A 0 825 211.

Pueden alcanzarse viscosidades más bajas en caso del procedimiento descrito en el documento EP 1 645 582, usándose una catálisis con zinc adecuada, básica. Aún así sigue siendo mejorable la viscosidad.

Por tanto, el objetivo de la presente invención era facilitar un procedimiento con el que se proporcionan alofanatos de baja viscosidad, que pueden reticularse mediante radiación actínica (como se describen en el documento EP-A 1 645 582), que se endurecen por radiación.

Partiendo del documento EP-A 1 645 582 se encontró ahora que puede obtenerse una reducción adicional de la viscosidad en caso de alofanatos que se endurecen por radiación de este tipo, cuando se usa una determinada mezcla de acrilatos de hidroxialquilo para la síntesis de alofanatos de este tipo. En el documento EP-A 1 645 582 si bien se describe básicamente también el uso de estos acrilatos de hidroxialquilo, sin embargo no se describió el efecto especial reductor de la viscosidad de determinadas mezclas sobre la viscosidad, aunque la solicitud se dedica igualmente al problema de los alofanatos de baja viscosidad.

Por tanto es objeto de la invención un procedimiento para preparar alofanatos que se endurecen por radiación con contenidos de monómeros residuales inferiores al 0,5 % en peso y un contenido de NCO inferior al 1 % en peso, en el que a partir de

A) compuestos que contienen grupos isocianato,

B) una mezcla, que contiene hasta al menos un 90 % en moles de acrilato de hidroxietilo y acrilato de hidroxipropilo, en la que está contenido un 20-40 % en moles de acrilato de hidroxietilo,

C) dado el caso compuestos adicionales, que no se endurecen por radiación con grupos NCO-reactivos,

D) dado el caso en presencia de un catalizador

se forman uretanos que contienen grupos NCO con grupos que se endurecen por radiación, que a continuación o simultáneamente se hacen reaccionar sin la adición adicional de compuestos que contienen grupos isocianato en presencia

E) de un catalizador de alofanatización y

F) dado el caso de una amina terciaria,

ascendiendo la proporción de grupos NCO de los compuestos de A) con respecto a los grupos OH de los compuestos de B) y dado el caso C) a 1,35 : 1,0 a 1,3 : 1,0.

Es ventajoso el procedimiento según la invención cuando en el componente B) se usa una mezcla, que está compuesta hasta el 100 % en moles de una mezcla de acrilato de hidroxietilo y acrilato de hidroxipropilo.

Es ventajoso el procedimiento según la invención cuando en el componente A) están contenidos diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI) y/o 4,4'-diisocianatod ciclohexilmetano.

Es ventajoso el procedimiento según la invención cuando la alofanatización se conduce hasta que el producto final presenta un contenido de NCO inferior al 0,2 % en peso.

Otro objeto de la invención son alofanatos que se endurecen por radiación que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención.

Otro objeto de la invención es el uso de los alofanatos que se endurecen por radiación, que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención, para la preparación de revestimientos y lacas así como adhesivos, tintas de impresión, resinas de colado, masas dentales, encolantes, sustancias protectoras fotosensibles, sistemas de estereolitografía, resinas para materiales compuestos y masas de obturación.

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

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

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

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

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

- e) iniciadores,
- f) dado el caso disolventes y
- g) dado el caso adyuvantes y aditivos.

Otro objeto de la invención son sustratos revestidos con revestimientos que se obtuvieron con ayuda de un alofanato que se endurece por radiación, que puede obtenerse según el procedimiento según la invención.

Como compuestos que contienen isocianato A) se tienen en consideración poliisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos. Ciertos poliisocianatos adecuados son compuestos de fórmula $Q(NCO)_n$ con un peso molecular medio inferior a 800, en la que n significa un número de 2 a 4 y Q significa un resto hidrocarbonado C_6-C_{15} aromático, un resto hidrocarbonado C_4-C_{12} alifático o un resto hidrocarbonado C_6-C_{15} cicloalifático, por ejemplo diisocianatos de la serie diisocianato de 2,4-/2,6-tolueno (TDI), diisocianato de metilendifenilo (MDI), triisocianatononano (TIN), diisocianato naftilo (NDI), 4,4'-diisocianatod ciclohexilmetano, 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'-diisocianatod ciclohexilpropano-(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' -tetrametil-m- o -p-xilileno (TMXDI) así como mezclas compuestas por estos compuestos.

Igualmente son adecuados como compuestos que contienen isocianato A) los productos de reacción de los isocianatos mencionados anteriormente consigo mismos o entre sí para dar uretdionas (tales como por ejemplo Desmodur® N3400, Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE) o isocianuratos (tales como por ejemplo Desmodur® N3300 (tipo de mayor viscosidad) o Desmodur® N3600 (tipo de baja viscosidad), ambos de Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE).

Además son adecuados como compuestos que contienen isocianato A) los productos de reacción de los isocianatos mencionados anteriormente con otros compuestos reactivos con isocianato para dar prepolímeros. Tales compuestos reactivos con isocianato son sobre todo polioles, tales como por ejemplo poliéterpolioles, poliésterpolioles, policarbonatopolioles y alcoholes polihidroxílicos. Como polioles pueden usarse compuestos hidroxílicos de alto peso molecular y en cantidad minoritaria también de bajo peso molecular.

Los compuestos del componente A) pueden usarse de manera correspondiente directamente en el procedimiento según la invención o pueden prepararse partiendo de un precursor cualquiera mediante reacción previa, antes de que se realice el procedimiento según la invención.

Se prefiere como componente A) el uso de diisocianatos monoméricos. Se prefiere especialmente el uso de diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI) y/o 4,4'-diisocianatod ciclohexilmetano y de manera muy especialmente preferida aquel de diisocianato de hexametileno (HDI).

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

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

Para el procedimiento según la invención se usan como componente B) una mezcla de acrilato de 2-hidroxietilo y acrilato de 2-hidroxipropilo. A este respecto es esencial de la invención que esta mezcla esté compuesta hasta un 20-40 % en moles de acrilato de 2-hidroxietilo y el correspondiente porcentaje que falta hasta del 90 al 100 % en moles de acrilato de 2-hidroxipropilo.

Pueden estar contenidos también aún hasta el 10 % moles otros compuestos que contienen grupos hidroxílicos etilénicamente insaturados, tales como por ejemplo metacrilato 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 alquileo) (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), metacrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, hidroxibutylviniléter, (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 pentaeritritol o penta(met)acrilato de dipentaeritritol, que son accesibles mediante la reacción de alcoholes polihidroxilados dado el caso alcoxilados tales como trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol.

Son igualmente adecuados como componente (hasta el 10 % en moles) de B) también alcoholes que se obtienen a

partir de la reacción de ácidos que contienen dobles enlaces con dado el caso compuestos epoxídicos que contienen dobles enlaces, así por ejemplo los productos de reacción de ácido (met)acrílico con (met)acrilato de glicidilo o bisfenol-A-diglicidiléter.

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

Sin embargo se prefiere no usar junto a acrilato de 2-hidroxietilo y acrilato de 2-hidroxipropilo ningún otro grupo que se endurece por radiación.

- 10 Junto a los compuestos insaturados OH-funcionales del componente B) pueden usarse en el procedimiento según la invención también compuestos no reactivos bajo la acción de radiación actínica C), que presentan grupos NCO-reactivos tales como por ejemplo OH, SH o NH.

- 15 Pueden usarse conjuntamente como componente C) por ejemplo poliéterpolioles, poliésterpolioles, policarbonatopolioles y alcoholes polihidroxílicos para influir en las propiedades del producto. Como polioles pueden usarse compuestos hidroxílicos de alto peso molecular y en cantidad minoritaria también de bajo peso molecular.

- 20 Los compuestos hidroxílicos de alto peso molecular comprenden los hidroxipoliésteres, hidroxipoliéteres, hidroxipolitióéteres, hidroxipoliacetales, hidroxipolicarbonatos, alcoholes grasos diméricos y/o esteramidas habituales en la química de poliuretano, respectivamente con pesos moleculares promedios de 400 g/mol a 8000 g/mol, preferentemente aquéllos con pesos moleculares promedios de 500 g/mol a 6500 g/mol. Compuestos hidroxílicos de alto peso molecular preferidos son hidroxipoliéteres, hidroxipoliésteres y hidroxipolicarbonatos.

- 25 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)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, polipropilenglicol, dibutilenglicol, polibutilenglicol, bisfenol A, tetrabromobisfenol A, glicerina, trimetilolpropano, hexanotriol-1,2,6, butanotriol-1,2,4, pentaeritritol, quitol, manitol, sorbitol, metilglucósido y 4,3,6-dianhidrohexitol.

- 30 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.

- 35 Como poliésterpolioles son adecuados por ejemplo productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y dado el caso 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 dado el caso 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 sebáico, 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, dado el caso en mezcla con ácidos grasos monoméricos, éster dimetilico del ácido tereftálico o éster de bis-glicol del ácido tereftálico. Se prefieren hidroxipoliésteres que funden por debajo de 60 °C con 2 ó 3 grupos OH terminales.

- 50 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)tríciclo[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 mol de caprolactona según el documento DE A 1 770 245, o mediante eterificación de hexanodiol consigo

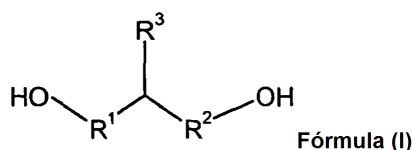
mismo para dar di- o trihexilenglicol. La preparación de tales derivados se conoce por ejemplo por el documento DE-A 1 570 540. También pueden usarse muy bien los policarbonatodiolos de poliéter descritos en el documento DE-A 3 717 060.

Los hidroxipolicarbonatos deben ser esencialmente lineales. Sin embargo también pueden ramificarse fácilmente, dado el caso 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, quitol, manitol, sorbitol, metilglicósido y 4,3,6-dianhidrohexitol.

Además pueden incorporarse grupos que actúan de manera hidrófila, especialmente cuando se prevé un uso de medio acuoso, por ejemplo en una laca acuosa. Los grupos que actúan de manera hidrófila son grupos iónicos que pueden ser de naturaleza o bien catiónica o bien aniónica y/o grupos hidrófilos no iónicos. Los compuestos que actúan de manera dispersante catiónica, aniónica o no iónicamente son aquéllos que contienen por ejemplo grupos sulfonio, amonio, fosfonio, carboxilato, sulfonato, fosfonatos o los grupos que pueden transformarse mediante la formación de sal en los grupos mencionados anteriormente (grupos potencialmente iónicos) o grupos poliéter y pueden incorporarse mediante grupos reactivos con isocianato existentes. Los grupos reactivos con isocianato preferentemente adecuados son grupos hidroxilo y amino.

Compuestos que contienen grupos iónicos o potencialmente iónicos adecuados son 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 tales como ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipivalínico, N-(2-aminoetil)-β-alanina, ácido 2-(2-amino-etilamino)-etansulfónico, ácido etilendiamin-propil- o butilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamin-β-etilsulfónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, un producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, ejemplo 1) y sus sales alcalinas y/o de amonio; el aducto de bisulfito de sodio en buteno-2-diol-1,4, poliétersulfonato, el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO₃, por ejemplo descrito en el documento DE-A 2 446 440 (página 5-9, fórmula I-III) así como componentes que pueden transformarse en grupos catiónicos tales como N-metil-dietanolamina como componentes estructurales hidrófilos. Ciertos compuestos iónicos o potencialmente iónicos preferidos son aquéllos que disponen de grupos carboxilo o carboxilato y/o sulfonato y/o grupos amonio. Ciertos compuestos iónicos especialmente preferidos son aquéllos que contienen grupos carboxilo y/o sulfonato como grupos iónicos o potencialmente iónicos, tales como las sales de N-(2-aminoetil)-β-alanina, del ácido 2-(2-aminoetilamino)etansulfónico o del producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, ejemplo 1) así como del ácido dimetilolpropiónico.

Compuestos adecuados que actúan de manera hidrófila no iónicamente son por ejemplo polioxialquilenéteres que contienen al menos un grupo hidroxilo o amino. Estos poliéteres contienen un porcentaje del 30 % en peso al 100 % en peso en componentes que se derivan de óxido de etileno. Se tienen en cuenta poliéteres estructurados de manera lineal de una funcionalidad entre 1 y 3, sin embargo también compuestos de fórmula (I),



en la que

R¹ y R² independientemente entre sí significan respectivamente un resto divalente alifático, cicloalifático o aromático con 1 a 18 átomos de C que pueden estar interrumpidos por átomos de oxígeno y/o nitrógeno y

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

Compuestos que actúan de manera hidrófila no iónicamente son por ejemplo también poliéteralcoholes de poli(óxido de alquileo) monovalentes, que presentan en media estadística de 5 a 70, preferentemente de 7 a 55 unidades de óxido de etileno por molécula, tal como están accesibles de manera en sí conocida mediante alcoxilación de moléculas de partida adecuadas (por ejemplo en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, Verlag Chemie, Weinheim págs. 31-38).

Moléculas de partida adecuadas son por ejemplo monoalcoholes saturados tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los isómeros de pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfurílico, dietilenglicol-monoalquiléteres tales como por ejemplo dietilenglicolmonobutíler, alcoholes insaturados tales como alcohol alílico,

- alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleínico, alcoholes aromáticos tales como fenol, los cresoles o metoxifenoles isoméricos, alcoholes aralífáticos tales como alcohol bencílico, alcohol anisílico o alcohol cinamílico, monoaminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o dicitclohexilamina así como aminas secundarias heterocíclicas tales como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol. Las moléculas de partida preferidas son monoalcoholes saturados. De manera especialmente preferente se usa dietilenglicolmonobutíler como molécula de partida.
- Óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación son especialmente óxido de etileno y óxido de propileno, que pueden usarse en cualquier orden o también en mezcla en caso de la reacción de alcoxilación.
- En el caso de los poliéteralcoholes de poli(óxido de alquileo) se trata o bien de poliéteres de poli(óxido de etileno) puros o bien de poliéteres de poli(óxido de alquileo) mixtos, cuyas unidades de óxido de alquileo están compuestas hasta al menos el 30 % en moles, preferentemente hasta al menos el 40 % en moles de unidades de óxido de etileno. Ciertos compuestos no iónicos preferidos son poliéteres de poli(óxido de alquileo) mixtos monofuncionales que presentan al menos un 40 % en moles de unidades de óxido de etileno y como máximo un 60 % en moles de unidades de óxido de propileno.
- Especialmente en caso del uso de un agente de hidrofiliación que contiene grupos iónicos debe someterse a prueba su influencia sobre la acción de los catalizadores D) y sobre todo E). Por este motivo se prefieren agentes de hidrofiliación no iónicos.
- Como compuestos del componente de catalizador D) se tienen en cuenta catalizadores de la uretanización en sí conocidos por el experto tales como compuestos de organoestaño, compuestos de zinc o catalizadores amínicos. Como compuestos de organoestaño se mencionan a modo de ejemplo: diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, bis-acetoacetato de dibutilestaño y carboxilatos de estaño tales como por ejemplo octoato de estaño. Los catalizadores de estaño mencionados pueden usarse dado el caso en combinación con catalizadores amínicos tales como aminosilanos o 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano. Como compuesto de zinc puede usarse por ejemplo acetilacetato de zinc u octoato de zinc.
- Preferentemente se usan en D) dilaurato de dibutilestaño u octoato de zinc como catalizador de la uretanización.
- En el procedimiento según la invención se usa el componente de catalizador D) siempre y cuando se use conjuntamente sobre todo en cantidades del 0,001 - 5,0 % en peso, preferentemente del 0,001 - 0,1 % en peso con respecto al contenido de sólidos del producto de procedimiento.
- Como catalizador E) pueden usarse catalizadores de alofanatización conocidos en sí por el experto, tales como las sales de zinc octoato de zinc, acetilacetato de zinc y 2-etilcaproato de zinc, o compuestos de tetraalquilamonio, tales 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 octoato de zinc.
- A este respecto se entienden por el término "octoato de zinc" en el contexto de esta invención también mezclas técnicas de productos isoméricos, que pueden contener además de diversos octoatos isoméricos también porcentajes de sales de zinc de ácidos grasos C₆-C₁₉. Ciertos ejemplos de productos preferidos que pueden usarse son Borch Kat 22 de la empresa Borchers GmbH, Langenfeld, DE o Tegokat[®] 620 de la empresa Goldschmidt GmbH, Essen, DE.
- El catalizador de alofanatización se usa en cantidades del 0,001 - 5,0 % en peso, preferentemente del 0,001-1,0 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,05 - 0,5 % en peso con respecto al contenido de sólidos del producto de procedimiento.
- Básicamente puede usarse ya para la reacción de uretanización en D) el catalizador de alofanatización E) y puede simplificarse el modo de procedimiento de dos etapas en una reacción de una etapa.
- El catalizador E) puede añadirse en una porción en una vez o sin embargo también en porciones o también de manera continua. Se prefiere una adición en una vez.
- En caso del uso del octoato de zinc preferido como catalizador de alofanatización puede ocurrir la reacción de alofanatización de manera muy lenta y con frecuencia de manera incompleta, de modo que se prefiere en este caso usar como componente F) una amina terciaria. Las aminas terciarias adecuadas tienen preferentemente al menos nueve átomos de carbono, pudiendo estar contenidos restos tanto aromáticos como alifáticos que también pueden estar interrumpidos entre sí. Preferentemente, las aminas no contienen ningún otro grupo funcional. Ciertos ejemplos de compuestos adecuados son N,N,N-bencildimetilamina, N,N,N-dibencilmetilamina, N,N,N-ciclohexildimetilamina, N-metilmorfolina, N,N,N-tribencilamina, N,N,N-tripropilamina, N,N,N-tribuilamina, N,N,N-tripentilamina o N,N,N-trihexilamina. A este respecto se prefiere el uso de N,N,N-bencildimetilamina.
- La amina terciaria, en caso de uso conjunto, se usa en cantidades del 0,01 - 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 de sólidos del producto de procedimiento.

Preferentemente se conduce la reacción de la alofanatización hasta que el contenido de NCO del producto se encuentre por debajo del 0,5 % en peso, de manera especialmente preferente por debajo del 0,2 % en peso.

Básicamente es 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 de NCO muy especialmente bajos.

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

En el procedimiento según la invención pueden usarse opcionalmente en cualquier punto disolventes o diluyentes reactivos. Sin embargo esto no es preferente.

Los 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.

Como diluyentes reactivos pueden usarse conjuntamente compuestos que en caso del endurecimiento por UV igualmente (co)polimerizan y por consiguiente se incorporan conjuntamente en la red polimérica y son inertes frente a grupos NCO. 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, dicitlopentanol, 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 butanodiolis 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.

Los aglutinantes según la invención deben estabilizarse frente a la polimerización anticipada. Por tanto se añaden como parte de componente A) o B) estabilizadores antes y/o durante la reacción, que inhiben la polimerización. A este respecto se prefiere el uso de 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-óxido 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 llevan 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.

Otros estabilizadores tales como por ejemplo compuestos de la clase de HALS (HALS = *hindered amine light stabilizers*, estabilizadores ligeros de aminas impedidas) se usan menos, por el contrario, preferentemente en E), 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 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 la propiedad de estabilización.

Para la estabilización de la mezcla de reacción, especialmente de los grupos insaturados frente a la polimerización anticipada, puede conducirse un gas que contiene oxígeno, preferentemente aire, en y/o a través de la mezcla de reacción. Se prefiere que el gas tenga un porcentaje lo más reducido posible de humedad para impedir la reacción no deseada en caso de existir isocianato.

Por regla general se añade durante la preparación del aglutinante según la invención un estabilizador y finalmente, para alcanzar una estabilidad a largo plazo, se estabiliza posteriormente otra vez con un estabilizador fenólico y dado el caso se satura con aire el producto de reacción.

En el procedimiento según la invención se usa el componente de estabilizador normalmente 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 de sólidos del producto de procedimiento.

El procedimiento según la invención se realiza a temperaturas como máximo de 100 °C, preferentemente de 20 °C a 100 °C, de manera especialmente preferente de 40 °C a 100 °C, especialmente a 60 °C a 90 °C.

5 Es insignificante si una o las dos etapas del 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.

10 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 de NCO, del índice de refracción, del contenido de 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 $\nu = 2272 \text{ cm}^{-1}$) y estudios de CG en compuestos que no han reaccionado de A), B) y dado el caso C).

15 Los alofanatos insaturados que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención, especialmente aquéllos a base del HDI usado preferentemente, presentan preferentemente viscosidades de cizallamiento a 23 °C de $\leq 100\,000 \text{ mPas}$, de manera especialmente preferente de $\leq 70\,000 \text{ mPas}$.

Los alofanatos insaturados que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención, especialmente aquéllos a base del HDI usado preferentemente, presentan preferentemente pesos moleculares promediados en número M_n de 600 g/mol a 3000 g/mol, de manera especialmente preferente de 750 g/mol a 1500 g/mol.

20 Los alofanatos insaturados que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención presentan preferentemente contenidos de monómeros de di o triisocianato libres inferiores al 0,5 % en peso, de manera especialmente preferente inferiores al 0,1 % en peso.

25 Los alofanatos que se endurecen por radiación según la invención pueden usarse para preparar revestimientos 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, que en caso de endurecimiento por radiación UV 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. Se prefiere en uso en lacas y revestimientos.

30 Otro objeto de la invención son agentes de revestimiento que contienen

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

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

40 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'-diisocianatodiclohexilmetano y/o diisocianato de trimetilhexametileno, que pueden estar modificados dado el caso con grupos isocianurato, alofanato, biuret, uretdiona y/o iminooxadiazintrona, que no presentan funciones que contienen hidrógeno activo, reactivas frente a grupos isocianato.

Los acrilatos de uretano que contienen NCO pueden obtenerse comercialmente en Bayer AG, Leverkusen, DE como Roskydal® UA VP LS2337, Roskydal® UA VP LS 2396 o Roskydal® UA XP 2510.

45 Además pueden usarse como componente de c) los diluyentes reactivos ya descritos y conocidos en la técnica de los revestimientos 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.

50 Se prefieren compuestos polihidroxílicos saturados, por ejemplo los poliéterpolioles, poliésterpolioles, policarbonatopolioles, poli(met)acrilatopolioles, poliuretanopolioles en sí conocidos por la tecnología del revestimiento, del encolado, de las tintas de impresión o de las masas de obturación, que no presentan ningún grupo que reacciona bajo la acción de radiación actínica con compuestos etilénicamente insaturados con 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 revestimientos 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 revestimientos 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-benzoil-difenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, ésteres del ácido fenilgloxílico, 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 se conoce por 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 se conoce por el experto, por ejemplo peroxicompuestos tales como dicarbonatos de dialcoxi 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-hidroxi-etil]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 siliados.

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

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

Además pueden estar contenidos en e) 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 como 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, Muttentz, 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, Muttentz, 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 poliuretano 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 diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO).

La aplicación de los agentes de revestimiento según la invención sobre el material que va a revestirse se realiza con los procedimientos habituales y conocidos en la tecnología de revestimiento 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 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, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM y UP (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 distintos materiales de los mencionados anteriormente, o sustratos ya revestidos tales como vehículos, aviones o barcos así como sus partes, especialmente carrocerías o piezas adosadas. También es posible aplicar los agentes de revestimiento sólo temporalmente sobre un sustrato, después endurecer parcial o completamente y dado el caso desprender otra vez, para fabricar por ejemplo láminas.

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

A continuación o simultáneamente pueden realizarse de manera posterior o simultánea el o los procesos de endurecimiento térmicos dado el caso 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 °C, preferentemente a 60 - 130 °C, de manera especialmente preferida a 80 - 110 °C.

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 diurna, 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/cm² a 5000 mJ/cm².

La irradiación puede realizarse dado el caso 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 revestimiento 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 dado el caso 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 revestimiento. Para endurecer estos revestimientos se usa preferentemente una dosis de 200 mJ/cm² a 3000 mJ/cm² 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) mediante el aumento de la temperatura. A este respecto, la energía térmica puede introducirse mediante radiación, conducción de calor y/o convección en el revestimiento, usando habitualmente los emisores de infrarrojo, emisores de infrarrojo cercano y/u hornos usuales en la tecnología de revestimiento.

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 de 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, Roto-Visko 1 de la empresa Haake, DE, con una velocidad de cizallamiento de 47,94/s según la norma ISO/DIS 3219:1990.

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

Ejemplo 1: Aglutinante que contiene alofanatos según la invención (NCO/OH=1,33:1, 20 % en moles de acrilato de 2-hidroxietilo, 80 % en moles de acrilato de 2-hidroxipropilo)

En un vaso de precipitados sulfatado de 2000 ml con refrigerador a reflujo, baño de aceite calefactable, agitador mecánico, paso de aire (21/h), termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron 470,4 g de diisocianato de hexametileno (Desmodur® H, Bayer MaterialScience, Leverkusen) y 100 mg de fenotiazina y se calentaron hasta 70 °C. Se añadieron 50 mg de dilaurato de dibutilestano (Desmorapid Z, Bayer MaterialScience, Leverkusen) y se gotearon en primer lugar 437,14 g de acrilato de hidroxipropilo y entonces 97,52 g de acrilato de hidroxietilo, de modo que la temperatura no excediera de 80 °C. Se agitó posteriormente, hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico del 5,83 %. Entonces se añadieron 3,98 g de N,N-dimetilbencilamina y se agitaron durante aproximadamente 5 minutos, hasta que se homogeneizó la mezcla. A continuación se añadieron 3,02 g de octoato de zinc (Borchi Kat 22 de la empresa Borchers GmbH, Langenfeld, DE) y mientras tanto se agitó a 80 °C, hasta que se redujo el contenido de NCO por debajo del 0,2 % (aproximadamente 20 horas). Se obtuvo una resina incolora con un contenido de NCO residual del 0,11 % y una viscosidad de 34.200 mPas (23 °C).

Ejemplo 2: Aglutinante que contiene alofanatos según la invención (NCO/OH=1,33:1, 40 % en moles de acrilato de 2-hidroxietilo, 60 % en moles de acrilato de 2-hidroxipropilo)

En un vaso de precipitados sulfatado de 2000 ml con refrigerador a reflujo, baño de aceite calefactable, agitador mecánico, paso de aire (21/h), termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron 470,4 g de diisocianato de hexametileno (Desmodur® H, Bayer MaterialScience, Leverkusen) y 100 mg de fenotiazina y se calentaron hasta 70 °C. Se añadieron 50 mg de dilaurato de dibutilestano (Desmorapid Z, Bayer MaterialScience, Leverkusen) y se gotearon en primer lugar 327,85 g de acrilato de hidroxipropilo y entonces 195,05 g de acrilato de hidroxietilo, de modo que la temperatura no excediera de 80 °C. Se agitó posteriormente, hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico del 5,89 %. Entonces se añadieron 3,98 g de N,N-dimetilbencilamina y se agitaron durante aproximadamente 5 minutos, hasta que se homogeneizó la mezcla. A continuación se añadieron 3,0 g de octoato de zinc (Borchi Kat 22 de la empresa Borchers GmbH, Langenfeld, DE) y mientras tanto se agitó a 80 °C, hasta que se redujo el contenido de NCO por debajo del 0,2 % (aproximadamente 20 horas). Se obtuvo una resina incolora con un contenido de NCO residual del 0,03 % y una viscosidad de 30.100 mPas (23 °C).

Ejemplo comparativo con el ejemplo 1 y 2: Aglutinante que contiene alofanatos no según la invención (NCO/OH=1,33:1, 100 % en moles de acrilato de 2-hidroxipropilo)

En un matraz de vidrio de cuatro cuellos de 500 ml con refrigerador a reflujo, baño de aceite calefactable, agitador mecánico, paso de aire (0,51/h), termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron 230,45 g de diisocianato de hexametileno (Desmodur® H, Bayer MaterialScience, Leverkusen) y 50 mg de fenotiazina y se calentaron hasta 70 °C. Se añadieron 25 mg de dilaurato de dibutilestano (Desmorapid Z, Bayer MaterialScience, Leverkusen) y se gotearon 267,18 g de acrilato de hidroxipropilo, de modo que la temperatura no excediera de 80 °C. Se agitó posteriormente, hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico del 5,78 %. Entonces se añadieron 2,0 g de N,N-dimetilbencilamina y se agitaron durante aproximadamente 5 minutos, hasta que se homogeneizó la mezcla. A continuación se añadieron 1,5 g de octoato de zinc (Borchi Kat 22 de la empresa Borchers GmbH, Langenfeld, DE) y mientras tanto se agitó a 80 °C, hasta que se redujo el contenido de NCO por debajo del 0,2 % (aproximadamente 16 horas). Se obtuvo una resina incolora con un contenido de NCO residual del 0,16 % y una viscosidad de 39.500 mPas (23 °C).

Ejemplo 3: Aglutinante que contiene alofanatos no según la invención (NCO/OH= 1,43:1, 40 % en moles de acrilato de 2-hidroxietilo, 60 % en moles de acrilato de 2-hidroxipropilo)

En un vaso de precipitados sulfatado de 2000 ml con refrigerador a reflujo, baño de aceite calefactable, agitador mecánico, paso de aire (21/h), termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron 470,4 g de diisocianato de hexametileno y 1,00 mg de fenotiazina y se calentaron hasta 70 °C. Se añadieron 50 mg de dilaurato de dibutilestano y se gotearon en primer lugar 306,0 g de acrilato de hidroxipropilo y entonces 182,04 g de acrilato de hidroxietilo, de modo que la temperatura no excediera de 80 °C. Se agitó posteriormente, hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico del 7,33 %. Entonces se añadieron 3,98 g de N,N-dimetilbencilamina y se agitaron durante aproximadamente 5 minutos, hasta que se homogeneizó la mezcla. A continuación se añadieron 2,88 g de octoato de zinc (Borchi Kat 22 de la empresa Borchers GmbH, Langenfeld, DE) y mientras tanto se agitó a 80 °C, hasta que se redujo el contenido de NCO por debajo del 0,2 % (aproximadamente 20 horas). Se obtuvo una resina incolora con un contenido de NCO residual del 0,09 % y una viscosidad de 57.500 mPas (23 °C).

Ejemplo comparativo con el ejemplo 3: Aglutinante que contiene alofanatos no según la invención (NCO/OH= 1,43: 1, 100 % en moles de acrilato de 2-hidroxipropilo)

En un matraz de vidrio de cuatro cuellos de 500 ml con refrigerador a reflujo, baño de aceite calefactable, agitador

mecánico, paso de aire (0,51/h), termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron 238,48 g de diisocianato de hexametileno y 50 mg de fenotiazina y se calentaron hasta 70 °C. Se añadieron 25 mg de dilaurato de dibutilestano y se gotearon 258,06 g de acrilato de hidroxipropilo, de modo que la temperatura no excediera de 80 °C. Se agitó posteriormente, hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico del 7,19 %. Entonces se añadieron 1,88 g de N,N-dimetilbencilamina y se agitaron durante aproximadamente 5 minutos, hasta que se homogeneizó la mezcla. A continuación se añadieron 1,5 g de octoato de zinc (Borchi Kat 22 de la empresa Borchers GmbH, Langenfeld, DE) y mientras tanto se agitó a 80 °C, hasta que se redujo el contenido de NCO por debajo del 0,2 % (aproximadamente 20 horas). Se obtuvo una resina incolora con un contenido de NCO residual del 0,19 % y una viscosidad de 79.000 mPas (23 °C).

10 **Ejemplo 5:** Laca y formulación de laca

Una parte del producto del ejemplo 1 se mezcló intensamente con un 3,0 % del fotoiniciador Darocur® 1173 (fotoiniciador, producto comercial de Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE). Por medio de una rasqueta de hueso con una hendidura de 90 µm se puso la mezcla como película delgada sobre una placa de vidrio. Tras la irradiación UV (emisor de presión media de mercurio, IST Metz GmbH, Nürtingen, DE, 750 mJ/cm²) se obtuvo un revestimiento transparente, duro que apenas pudo rayarse mediante lana de acero (tipo 0/0/0) con una fuerza dirigida hacia la película de 500 g en diez ciclos de trabajo.

Resumen:

Ejemplo / ejemplo comparativo	Proporción de HEA según la invención / no según la invención	NCO/OH	Viscosidad según la invención	Viscosidad no según la invención
1/1+2	20 %/0 %	1,33:1,0	34.200 mPas	39.500 mPas
2/1+2	40 %/0 %	1,33:1,0	30.100 mPas	39.500 mPas
3/3	33 %/0 %	1,43:1,0	57.500 mPas	79.000 mPas

En todos los ejemplos, la viscosidad de los aglutinantes preparados según la invención, proporcionalmente con acrilato de 2-hidroxietilo y acrilato de 2-hidroxipropilo, es claramente más baja que la viscosidad de los ejemplos comparativos que se prepararon exclusivamente con acrilato de 2-hidroxipropilo.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar alofanatos que se endurecen por radiación con contenidos de monómeros residuales inferiores al 0,5 % en peso y un contenido de NCO inferior al 1 % en peso, en el que a partir de

- 5 A) compuestos que contienen grupos isocianato,
 B) una mezcla, que contiene al menos un 90 % en moles de acrilato de hidroxietilo y acrilato de hidroxipropilo, en la que está contenido un 20-40 % en moles de acrilato de hidroxietilo,
 C) dado el caso compuestos adicionales, que no se endurecen por radiación con grupos reactivos con NCO,
 D) dado el caso en presencia de un catalizador
 10 se forman uretanos que contienen grupos NCO con grupos que se endurecen por radiación, que a continuación se hacen reaccionar sin la adición adicional de compuestos que contienen grupos isocianato en presencia
 E) de un catalizador de alofanatización y
 F) dado el caso de una amina terciaria,

- 15 ascendiendo la proporción de grupos NCO de los compuestos de A) con respecto a los grupos OH de los compuestos de B) y dado el caso C) a 1,35 : 1,0 a 1,3 : 1,0.

2. Procedimiento para preparar alofanatos que se endurecen por radiación según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el componente B) se usa una mezcla que está compuesta hasta el 100 % en moles por una mezcla de acrilato de hidroxietilo y acrilato de hidroxipropilo.

- 20 3. Procedimiento para preparar alofanatos que se endurecen por radiación según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado porque** en el componente A) se usan diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI) y/o 4,4'-diisocianatod ciclohexilmetano.

4. Procedimiento para preparar alofanatos que se endurecen por radiación según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la alofanatización se conduce hasta que el producto final presenta un contenido de NCO inferior al 0,2 % en peso.
 25

5. Alofanatos que se endurecen por radiación que pueden obtenerse según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4.

6. Uso de los alofanatos que se endurecen por radiación según la reivindicación 5 en la preparación de revestimientos y lacas así como adhesivos, tintas de impresión, resinas de colado, masas dentales, encolantes,
 30 sustancias protectoras fotosensibles, sistemas de estereolitografía, resinas para materiales compuestos y masas de obturación.

7. Agente de revestimiento que contiene

- a) uno o varios de los alofanatos que se endurecen por radiación según la reivindicación 5,
 35 b) dado el caso uno o varios poliisocianatos con grupos isocianato libres o bloqueados, que están libres de grupos que reaccionan, con polimerización, bajo la acción de radiación actínica con compuestos etilénicamente insaturados,
 c) dado el caso otros compuestos distintos de los de a), que presentan grupos que reaccionan bajo la acción de radiación actínica con compuestos etilénicamente insaturados con polimerización y dado el caso grupos NCO libres o bloqueados,
 40 d) dado el caso uno o varios compuestos que contienen hidrógeno activo, que reaccionan con isocianatos,
 e) iniciadores,
 f) dado el caso disolventes y
 g) dado el caso adyuvantes y aditivos.

8. Sustrato revestido con revestimientos que pueden obtenerse usando alofanatos que se endurecen por radiación según la reivindicación 5.
 45